

ВЛИЯНИЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ БУТАН-1-ОЛА

© 2019 г. А. Ю. Пулялина^{a,*}, С. М. Шугуров^a, А. А. Ларкина^a, И. И. Файков^a,
М. В. Татауров^a, В. А. Ростовцева^a, В. П. Нестерова^a, Н. Н. Сапрыкина^b,
Л. В. Виноградова^b, Г. А. Полоцкая^{a, b}

^a Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

^b Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 25 апреля 2019 г.

После доработки 25 апреля 2019 г.

Принято к печати 29 апреля 2019 г.

Получены новые полимерные композиты путем внедрения в поли(*m*-фениленизофталамид) гибридных углеродных модификаторов, состоящих из центра ветвления (фуллерепа C_{60}) и 12 привитых гидрофобных цепей: 6 цепей полистирола и 6 цепей поли(*трет*-бутилметакрилата). Изучены физико-химические и транспортные свойства полученных мембран при очистке бутан-1-ола от примесей воды.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , звездообразные модификаторы, композиты, бутан-1-ол, первапорация

DOI: 10.1134/S0044460X19100159

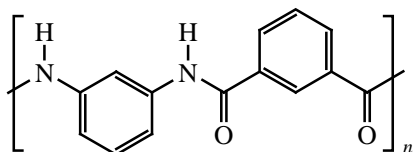
Мембранная технология выделилась в одну из наиболее важных областей в сфере разделения и концентрирования востребованных веществ. При очистке и абсолютизации органических растворителей эффективен метод первапорации (или испарения через мембрану). По сравнению с традиционными методами первапорация имеет ряд преимуществ: низкое потребление энергии, простота в эксплуатации и отсутствие необходимости в реагентах [1, 2]. Этот мембранный метод позволяет разделять смеси азеотропов и термически неустойчивых веществ даже при комнатной температуре [3].

Необходимость очистки, концентрирования и выделения органических растворителей требует создания новых материалов с высокой проницаемостью, селективностью и увеличенным сроком службы. Разработка композитов на основе полимерной матрицы и неорганических частиц позволяет улучшить эксплуатационные свойства мем-

бран на их основе при сочетании преимуществ органических и неорганических материалов [4, 5]. Большое внимание исследователей в последние годы получили углеродные наночастицы, а именно фуллерен и его производные [6, 7], углеродные нанотрубки [8–10], графен и оксид графена [11–13].

Мембраны, полученные внедрением таких частиц в полимерную матрицу, показали высокую эффективность разделения методом первапорации. Однако из-за низкой совместимости наночастиц с растворами полимеров основной задачей по-прежнему остается получение гомогенных пленок с равномерным распределением наночастиц. Модификация частиц с помощью функциональных групп, увеличивающих дисперсность и адгезию между материалами, – один из методов решения данной проблемы [14]. Для модификации поливинилового спирта было использовано производное фуллерепа с привитыми гидроксильными группами – фуллеренол $C_{60}(\text{OH})_{12}$, добавление которого в

Схема 1.



1

количестве 5 мас% приводит к улучшению транспортных характеристик мембран для дегидратации смеси бутан-1-ол–вода. Использование модифицированных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя для полиуретановых мембран привело к снижению агрегации частиц, в результате чего увеличилась эффективность выделения бензола из смеси бензол–циклогексан [15]. Гибридные полиимидные мембраны, включающие функционализированный оксид графена, обладают более высокой селективностью по отношению к воде по сравнению с чистым полиимидом при дегидратации 85 мас%-ного раствора пропан-2-ола [16].

Звездообразные модификаторы с центром C_{60} – уникальные добавки благодаря склонности к самоорганизации в растворах [17], что обеспечивает равномерное распределение наполнителей в полимерной матрице и получение бездефектных мембран на основе композитов. Ранее мы отмечали существенное влияние небольших количеств (1–5 мас%) подобных модификаторов на транспортные свойства поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) при газоразделении и первапарации [18–21].

В качестве матричного полимера нами выбран поли(*m*-фениленизофталамид) **1** (схема 1), который зарекомендовал себя как подходящий материал для первапорационных мембран. Мембраны из полимера **1**, модифицированные монтмориллонитом, использовались при первапарации смесей метанол–толуол [22]. Улучшенные транспортные свойства при первапарации [23–26] были получены путем модификации мембран из полимера **1** различными углеродными нанодобавками (фуллерен C_{60} и нанотрубки). При разделении смесей, содержащих метанол, проницаемость и селективность мембраны возрастают в результате включения до 5 мас% C_{60} и до 2 мас% углеродных нанотрубок [23, 24]. Накопленный опыт позволил разработать первапорационные мембраны на основе

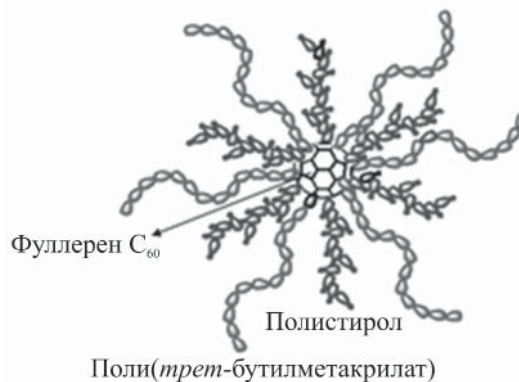
полимера **1** и новых гибридных углеродных модификаторов для дегидратации бутан-1-ола.

Первапорационное разделение водно-спиртовых смесей имеет важное значение в связи с постоянным поиском альтернативных источников энергии в результате глобального потепления и истощения запасов ископаемого топлива. Среди них биоспирты, полученные из биомассы, – потенциальная альтернатива бензина из-за их эффективности как топлива и менее агрессивных и взрывоопасных свойств [27, 28]. Концентрация бутан-1-ола для его дальнейшего использования в качестве биотоплива должна быть не менее 97–98 мас%. Однако очистка бутанола от воды традиционными методами осложняется формированием гетероазетропа.

С целью получения спирта высокой степени чистоты нами изучено разделение смеси вода–бутан-1-ол с использованием мембран из композита на основе полимера **1** и нового звездообразного модификатора **2** (схема 2). Для лучшей совместимости матрицы и наполнителя в полимер **1** был введен звездообразный модификатор, состоящий из фуллеренового ядра C_{60} и 12 привитых гидрофобных цепей: 6 цепей полистирола и 6 цепей поли(*трет*-бутилметакрилата). Изучены структурные свойства, характер поверхности и термостабильность мембран на основе композитов полимер–модификатор. Основное внимание было уделено исследованию транспортных параметров композитов при дегидратации водного раствора бутан-1-ола.

Для изучения процессов удаления остаточного растворителя (диметилацетамида) при про-

Схема 2.



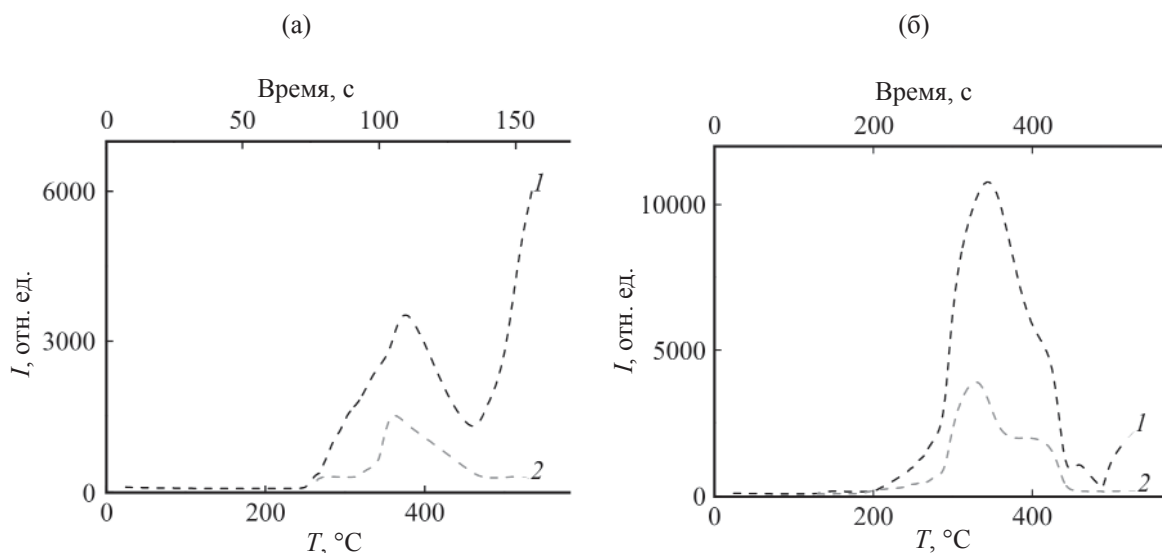


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей ионных токов m/z 44 $[\text{CO}_2]^+$ (1) и 72 $[\text{DMAA}]^+$ (2) для полиамида **1** (а) и полиамида с добавкой 5% модификатора **2** (б).

греве композитов и установления температуры термической деструкции образцов было проведено масс-спектрометрическое исследование состава газовой фазы над полимерами при различных температурах. В масс-спектре газообразных соединений над исследованными образцами в температурном интервале от 25 до 210°C были зарегистрированы только пики ионов фоновых сигналов (N_2 , O_2 , Ar и CO_2) (рис. 1). Начиная с температуры 212°C для композита полимер–модификатор (5%) **3** и 238°C для полимера **1**, кроме атмосферных фиксировались пики ионов, соответствующие ионизации диметилацетамида. Отношение интенсивностей ионных токов, m/z 44 и 72, было практически постоянным вплоть до 480°C для композита **3** и 460°C для полимера **1**. Это отношение приблизительно равно отношению интенсивностей пиков с данными массовыми числами в масс-спектре чистого диметилацетамида. Небольшое превышение соотношения по сравнению с литературными данными объясняется присутствием фонового сигнала CO_2^+ , образующегося при ионизации атмосферного CO_2 , а также более низким значением используемого ионизирующего напряжения (25 эВ). Резкое увеличение интенсивности ионного тока, m/z 72, объясняется началом термической деструкции полимера. На основании данных масс-спектрометрического анализа можно заключить, что испарение диметилацетамида начинается из образца **3** при

более низкой температуре, чем из чистого полимера **1**, но при этом последний обладает меньшей устойчивостью к термической деструкции.

Как следует из рентгенограмм мембраны из полимера **1**, а также композитных мембран, включающих 2 и 5% звездообразного модификатора, во всех случаях наблюдаются широкие пики с наибольшей интенсивностью при $2\theta = 22.5^\circ$, что указывает на аморфную структуру мембран без образования какой-либо кристаллической фазы [29]. Можно сделать вывод, что введение звездообразных макромолекул не влияет на структуру полимера. Широкие пики зачастую наблюдаются в результате совмещения составляющих композита [29].

Влияние введения звездообразных макромолекул в матрицу **1** на морфологию мембран изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Однородная структура мембраны из полимера **1** значительно изменяется при введении звездообразного модификатора. Как следует из микрофотографий поперечного скола мембраны из композита **3а** (2%), в структуре появляются домены с формой, близкой к сферической, которые становятся более выраженными в мембране из композита **3б** (5%).

Можно предположить, что модификатор сосредоточен в центре доменов в виде сферических ядер

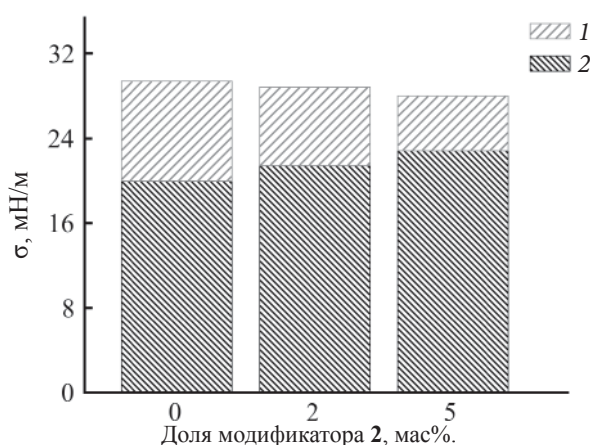


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения мембраны от количества модификатора 2 в полиамиде 1: (1) σ_p^1 , (2) σ_p^2 .

размером 0.3–2 мкм. В табл. 1 приведены данные элементного состава, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, центра ядра (1) и матрицы 1 (2). В выделенном ядре не содержится атомов азота, в отличие от матрицы 1, у которой атомы азота входят в основную цепь. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что ядра – это фаза звездообразного модификатора, в котором азот отсутствует.

Увеличение доли модификатора в мембране с 2 до 5% приводит к возрастанию количества доменов и уменьшению их размера с 5–10 до 0.5–3 мкм соответственно. Структура становится похожей на сетку сферолитных ячеек, содержащих ядра звездообразного модификатора.

В предыдущих исследованиях данные малоуглового нейтронного рассеяния свидетельствовали о том, что гетеролучевые звездообразные макромолекулы с центром ветвления фуллерен C_{60} в растворах образуют надмолекулярные структуры в виде кластеров. Макромолекулы с лучами из полистирола и поли(*трет*-бутилметакрилата) проявляют способность проникать друг в друга, способствуя образованию надмолекулярных структур диаметром ~50 нм с ~12 макромолекулами в кластере [17, 30]. Можно предположить, что макромолекулы образуют в растворах кластеры с матричным полимером при испарении растворителя; это приводит к образованию сложного поверхностного рельефа и упорядочению внутренней структуры

композиции.

Плотность и краевые углы мембран на основе полимера 1 и его композитов 3а, б, включающих 2 и 5 мас% звездообразного модификатора 2, представлены в табл. 2. Плотность мембраны уменьшается при увеличении доли модификатора, что связано с разупорядочением структуры гибридной мембраны и согласуется с данными СЭМ, которые показывают тенденцию к образованию доменов в мембранах, модифицированных звездообразным модификатором 2. Как будет показано ниже, эти особенности влияют на транспортные свойства мембран при первапорационном разделении исследуемой смеси.

Поверхностное натяжение используется в качестве характеристики для определения степени гидрофильности–гидрофобности мембранных материалов. Краевой угол – наиболее известная характеристика поверхностного натяжения. В табл. 2 приведены результаты измерений краевых углов воды, пропан-1-ола и толуола на поверхности мембраны. Величины краевых углов воды и пропан-1-ола увеличиваются с повышением доли модификатора в мембране. Значения краевых углов толуола, полученные для модифицированных мембран, ниже, чем для мембраны из чистого полимера 1. Это указывает на более гидрофобный характер поверхности модифицированной мембраны. Значения краевых углов были использованы для расчета критического поверхностного натяжения мембран методом Оуэнса–Вендта [31].

Поскольку выбранные жидкости проявляют различную полярность, можно оценить полярную (σ_p^1) и дисперсионную (σ_p^2) составляющие критического поверхностного натяжения. На рис. 2 показано, что дисперсионная составляющая увеличивается с увеличением доли модификатора, а полярная составляющая уменьшается. Это указывает на гидрофобизацию поверхности мембраны при введении звездообразных макромолекул в матрицу из полимера 1.

Массоперенос жидкости через плотную непористую мембрану при первапарации обычно описывается моделью растворение–диффузия, которая включает три этапа: сорбцию исходной жидкой смеси на поверхности мембраны, диффузию сорбируемых молекул через мембрану и десорбцию

Таблица 1. Данные элементного анализа поперечного скола мембраны из композита **3а** на основе полиамида **1** со звездообразным модификатором (5%)

Спектр	Область	C, мас%	N, мас%	O, мас%	Cl, мас%
1	Ядро	87.7	0.0	12.2	0.1
2	Матрица 1	69.0	11.4	15.9	3.7

Таблица 2. Некоторые физические свойства полученных мембран при 20°C

Мембрана	Плотность, г/см ³	Краевые углы смачивания, град		
		вода	пропан-1-ол	толуол
Полимер 1	1.312	79.7	11.1	20.6
Композит 3а (2%)	1.305	82.5	16.1	16.9
Композит 3б (5%)	1.299	86.7	17.0	15.7

Таблица 3. Физические характеристики воды и бутан-1-ола

Жидкость	<i>M</i> , г/моль	Плотность, г/см ³	<i>V</i> , см ³ /моль	Вязкость, мПА	δ , (Дж/см ³) ^{1/2}	<i>T</i> . кип., °C
Вода	18.0	0.997	18.1	1.0	49.6	100
Бутан-1-ол	74.1	0.810	91.5	33.8	23.1	117

проникающих молекул с другой стороны мембраны [32]. При первапорации сорбция компонентов исходной смеси – лимитирующая стадия и связана со сродством мембраны к пенетранту (проникающему компоненту). Для изучения транспортных свойств разработанных мембран были проведены эксперименты по сорбции и первапорации смесей воды и бутан-1-ола.

На величину сорбции растворителя на поверхности мембраны влияют как свойства мембраны, так и свойства проникающей жидкости. В табл. 3 приведены некоторые физические характеристики исследуемых жидкостей. Вода имеет более низкую температуру кипения, динамическую вязкость и размер молекулы; молярный объем воды в 5 раз ниже, чем для бутан-1-ола. Напротив, параметр растворимости Гильдебранда (δ) бутан-1-ола намного ниже, чем у воды.

Данные о параметре растворимости (δ) для различных жидкостей могут быть использованы для прогнозирования их растворимости в полимере. Значение δ для полимера **1** составляет 27.7 (Дж/см³)^{1/2} [25], а значения δ для поли(*трет*-бутилметакрилата) и полистирола – 19.2

и 18.6 (Дж/см³)^{1/2} соответственно. Согласно теории растворимости [33], чем меньше разница в параметрах растворимости полимера и пенетранта $|\Delta\delta|$, тем лучше растворимость этого пенетранта в полимере. Следовательно, растворимость бутан-1-ола в полимере **1** должна быть выше по сравнению с растворимостью в воде, и особенно в мембранах на основе композитов **3**, поскольку разница в величинах параметра растворимости для бутан-1-ола и полимерных лучей звездообразного модификатора **2** наименьшая.

Эксперименты по сорбции проводили, погружая образцы мембран **3** в индивидуальные жидкости (воду и бутан-1-ол). На основе сорбционных экспериментов с использованием мембран на основе полимера **1** и композитов **3а, б** определены сорбционные и диффузионные характеристики (табл. 4). Мембраны на основе композитов **3а, б** показывают более низкую степень сорбции по отношению к воде и более высокую степень сорбции к бутан-1-олу, чем мембраны из чистого полимера **1**, что можно объяснить увеличением растворимости бутан-1-ола в мембранах при введении молекулы модификатора **2**, в котором лучи полистирола

Таблица 4. Сорбционные и диффузионные характеристики мембран из полимера **1** и композитов **3а, б** по отношению к воде и бутан-1-олу

Мембрана	Степень сорбции, $\Gamma_{\text{жидкости}}/100 \Gamma_{\text{полимера}}$		Коэффициент диффузии, $D \times 10^{14}, \text{г/м}^2 \cdot \text{с}$	
	вода	бутан-1-ол	вода	бутан-1-ол
Полимер 1	25.0	2.9	58	2.8
Композит 3а (2%)	23.8	5.8	82	3.6
Композит 3б (5%)	23.1	8.1	110	4.0

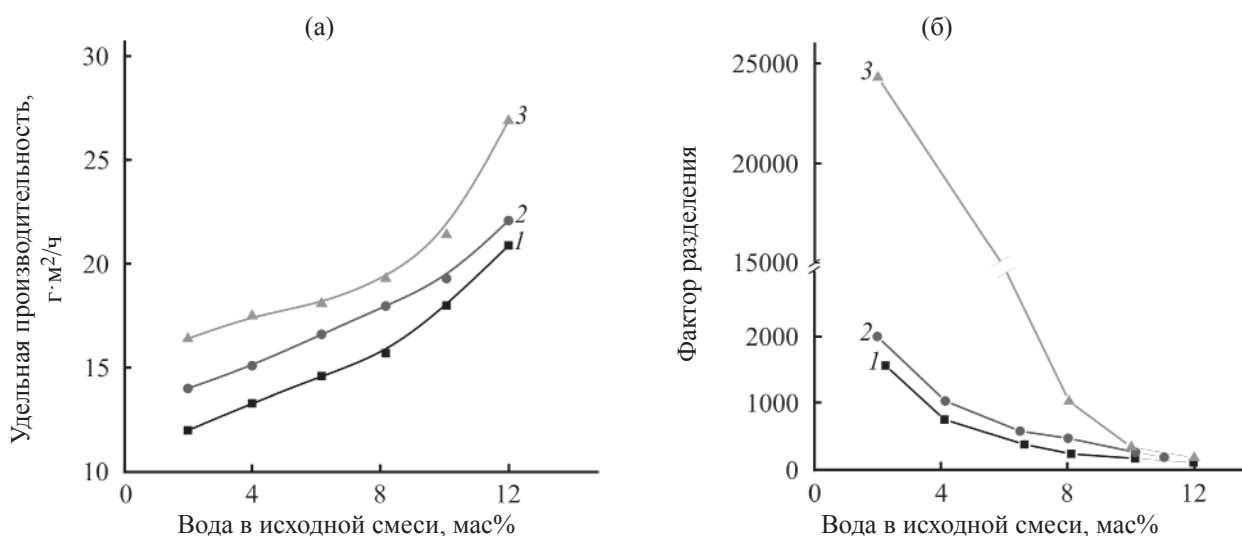
и поли(*трет*-бутилметакрилата) снижают величину δ для матричного полимера.

Введение модификатора оказывает заметное влияние на коэффициент диффузии. Коэффициенты диффузии воды и бутан-1-ола увеличиваются с повышением доли модификатора в мембране до 5 мас%. Увеличение диффузионной способности разделяемых жидкостей может быть связано с уменьшением плотности мембраны при введении модификатора (табл. 4), что приводит к увеличению свободного объема мембраны и способствует увеличению скорости диффузии пенетрантов.

При первапарации транспорт молекул через мембрану происходит под действием градиента концентрации. Первапарацию смеси вода–*n*-бутанол через мембраны из полимера **1** и композитов **3а, б** изучали для смесей, содержащих 2–12 мас% воды. На рис. 3 показаны результаты

первапарационных экспериментов для исследуемых мембран при дегидратации бутан-1-ола в зависимости от концентрации воды в исходной смеси. Из полученных данных следует, что увеличение концентрации воды в исходной смеси приводит к возрастанию производительности всех мембран. Для гибридных мембран из композитов **3а, б**, включающих 2 и 5% модификатора, наблюдаются более высокие значения удельной производительности по сравнению с мембраной из чистого полимера **1**. Увеличение удельной производительности для мембран из композитов **3а, б** может быть связано с увеличением степени сорбции бутан-1-ола в результате введения модификатора, что вызывает большее набухание мембраны, облегчая тем самым диффузию пенетранта.

На рис. 3б показана зависимость фактора разделения от концентрации воды в исходной смеси при дегидратации бутан-1-ола. Можно заметить,

**Рис. 3.** Зависимости удельной производительности (а) и фактора разделения (б) от доли воды в исходной смеси при первапарации смеси вода–бутан-1-ол при 50°C. 1 – полимер **1**, 2 – композит **3а**, 3 – композит **3б**.

что пермеат значительно обогащен водой и содержит более 92 мас% воды для всех составов исходной смеси, содержащей до 12 мас% воды. Таким образом, введение 2 и 5 мас% модификатора в матрицу из полимера **1** ведет к значительному увеличению селективности разделения. Увеличение концентрации воды в исходной смеси приводит к снижению фактора разделения.

Повышение фактора разделения и удельной производительности мембраны после введения модификатора можно объяснить значительно более высоким коэффициентом диффузии воды и бутан-1-ола для гибридных мембран по сравнению с мембраной из полимера **1**. Увеличение диффузионной способности жидкостей может быть результатом неидеальной совместимости матрицы **1** и звездообразного модификатора, что приводит к некоторой сегрегации фаз матрицы и наполнителя; эффекты, возникающие на границе раздела фаз, положительно влияют на проницаемость. Таким образом, меньшая плотность и более высокие коэффициенты диффузии воды и бутан-1-ола для мембран на основе композитов приводят к улучшенным транспортным характеристикам по сравнению с мембраной из полимера **1**.

Общая эффективность мембраны при дегидратации бутан-1-ола может быть охарактеризована с помощью индекса первапорационного разделения. На рис. 4 представлена зависимость индекса первапорационного разделения при разделении смеси вода–бутан-1-ол от доли воды в исходной смеси и доли модификатора в мембране. Максимальное значение индекса первапорационного разделения

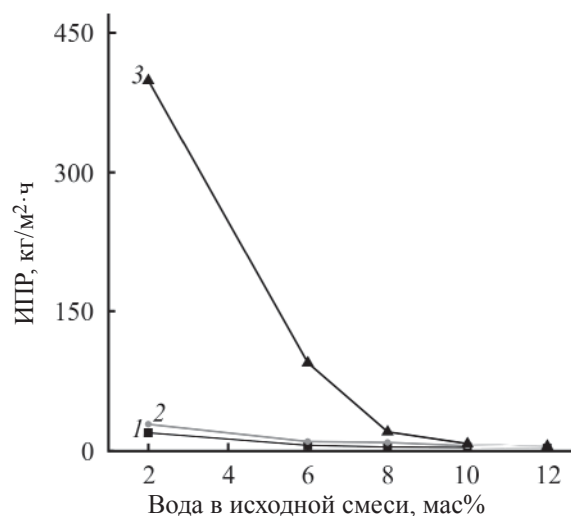


Рис. 4. Индекс первапорационного разделения для мембран из полимера **1** (**1**), композитов **3а** (**2**) и **3б** (**3**) при 50°C.

составляет 400 кг/(м²·ч) для мембраны из композита **3б** (5% модификатора **2**) и 18 кг/(м²·ч) для мембраны из полимера **1** при дегидратации бутан-1-ола, содержащего 2 мас% воды.

Транспортные характеристики исследуемых мембран сопоставлены с литературными данными по разделению смеси вода–бутан-1-ол (табл. 5). По сравнению с большинством литературных данных, мембрана из композита **3б** (5%) демонстрирует высокую эффективность при отделении даже малого количества (2 мас%) воды от бутан-1-ола, но имеет умеренную проницаемость. Чтобы улучшить характеристики мембран, в частности увеличить производительность разделения с целью

Таблица 5. Сравнение транспортных свойств мембран

Мембрана	Доля воды, мас%		Общая удельная производительность, (кг/м²)·ч	Ссылка
	исходная смесь	пермеат		
Композит 3б (5%)	2	99.9	0.017	Данная работа
Композит 3б (5%)	10	98.2	0.021	Данная работа
Полибензоксазол ^а	10	97.7	0.058	[34]
Полиимид P84	5	95.0	0.250	[35]
Полиимид/UiO-66 ^а	15	99.7	2.250	[36]
Permap 2510 ^б	15	93.0	2.100	[37]

^а Металлоорганические каркасные структуры. ^б Сшитый поливиниловый спирт/полиакрилонитрил.

их промышленного применения, можно создать композиционные мембраны с тонким селективным слоем полимер–звздообразный модификатор. Представленные результаты свидетельствуют о перспективности применения системы полимер–звздообразный модификатор в качестве мембранного материала для дегидратации спиртов.

Таким образом, в настоящей работе были получены новые композиты на основе поли(*m*-фениленизофталамида) с внедрением звездообразного модификатора, состоящие из центра ветвления фуллерена C_{60} и 12 лучей из полистирола и поли(*трет*-бутилметакрилата). Установлено, что введение звездообразного модификатора в матрицу полимера существенно влияет на морфологию мембран и поверхность пленок. В результате модификации мембраны звездообразным модификатором с гидрофобными лучами краевые углы воды и *n*-пропанола увеличиваются, в то время как краевой угол толуола уменьшается. Этот факт указывает на то, что поверхность мембран на основе полученных композитов становится более гидрофобной, чем поверхность полимерной матрицы. Звздообразный модификатор оказывает значительное влияние на диффузионные параметры: коэффициенты диффузии как воды, так и *n*-бутанола увеличиваются с ростом концентрации модификатора в мембране. Степень сорбции воды в несколько раз превышает таковую для *n*-бутанола. Введение 2 мас% и особенно 5 мас% звездообразного модификатора в полимерную матрицу приводит к увеличению производительности мембраны и значительному возрастанию фактора разделения. Мембрана на основе композита поли(*m*-фениленизофталамид)–звздообразный модификатор (5%) демонстрирует высокую эффективность при отделении даже небольших количеств воды из смеси с *n*-бутанолом по сравнению с большинством литературных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(*m*-фениленизофталамид) торговой марки Фенилон (Россия) с молекулярной массой 105 кДа и плотностью 1.33 г/см³ использовали для приготовления полимерных растворов. *N,N*-Диметилацетамид и бутан-1-ол марки ХЧ приобретены в компании «Вектон» (Россия) и использовались без дальнейшей очистки.

Звздообразный модификатор (2). Модификатор, состоящий из центра ветвления фуллерена (C_{60}), шести лучей полистирола и шести лучей поли-*трет*-бутилметакрилата, получен путем присоединения цепей различной природы к фуллерену C_{60} при использовании методов анионной полимеризации. На первой стадии в результате реакции фуллерена C_{60} с реакционноспособным полимером полистириллитием была получена шестилучевая звездообразная макромолекула, которая в активном состоянии служила макроинициатором полимеризации *трет*-бутилметакрилата на последующем этапе. В результате была получена двенадцатилучевая звездообразная макромолекула модификатора. Молекулярная масса модификатора ~7 кДа.

Композиты (3а, б). Композиты были получены путем смешения 8%-ного раствора полимера **1** и 4%-ного раствора модификатора **2** в *N,N*-диметилацетамиде в необходимых количествах для получения композитов, включающих 2 и 5 мас% модификатора. Смесь интенсивно перемешивали 1 ч и оставляли на 3 сут для завершения взаимодействия между полиамидом и модификатором. Затем раствор 40 мин обрабатывали ультразвуком и фильтровали для удаления частиц пыли.

Непористые мембраны готовили поливом ~8 мас% раствора полимера на стеклянную пластину. Растворитель удаляли выпариванием при 40°C, после этого мембраны отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 60°C в течение недели.

Масс-спектрометрическое исследование выполнено с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре MS-1301 с энергией ионизирующего электрона 25 эВ. Образцы нагревали в условиях высокого вакуума (~10⁻⁶ мм рт. ст.) в открытой золотой камере, расположенной внутри молибденового блока. Нагрев проводили в печах сопротивления. Температуру измеряли с использованием платино-платинородиевой термопары и стабилизировали с помощью термостата с точностью ± 1°C. Морфологию мембран изучали на сканирующем электронном микроскопе SEM Zeiss SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG, Германия). Перед испытаниями на поверхность образцов катодным распылением наноси-

ли слой платины толщиной 20 нм с использованием установки Quorum 150 (Великобритания). Элементный состав образцов и их отдельных областей определяли с помощью микроанализатора INCA Energy с детектором X-Max 80 OXFORD (Великобритания), являющимся блоком микроскопа SUPRA 55VP. Спектры снимали с поверхности образцов пленки, а также с отдельных участков поверхности для идентификации фаз в образце. Структура мембраны была охарактеризована с помощью рентгеновского дифрактометра D8 DISCOVER (Bruker, Германия) с использованием источника излучения CuK_α (длина волны k 1.554 Å). Размер шага 0.058, время сканирования – 0.5 с. Плотность мембраны ρ измеряли флотационным методом с использованием лабораторной установки и растворов в толуоле и четыреххлористом углероде при 20°C. Использовали образцы массой 0.05–0.10 г.

Краевые углы по воде, пропан-1-олу и толуолу измеряли при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием прибора Drop Shape Analyzer DSA 10 (Германия). Исходные капли объемом около 3 мкл наносили на поверхность мембраны со скоростью 3 мкл/с. Поверхностное натяжение мембраны (σ) рассчитывали по методу Оуэнса–Вендта [31] (1).

$$\sigma = \sigma_s^d + \sigma_s^p. \quad (1)$$

Здесь σ_s^d – дисперсионная составляющая, σ_s^p – полярная составляющая поверхностного натяжения.

Сорбционные эксперименты проводили, погружая образцы мембран в индивидуальную жидкость (воду и бутан-1-ол) при 20°C до достижения сорбционного равновесия. Изменение веса определяли взвешиванием образцов с точностью ± 0.0001 г. Эксперимент продолжали до постоян-

$$S = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100\%. \quad (2)$$

ного веса набухшего образца. Степень сорбции S рассчитывали по уравнению (2).

Здесь m_s – вес набухшей мембраны в состоянии равновесия, m_d – вес сухой мембраны.

После завершения сорбционных экспериментов десорбцию набухших образцов проводили при атмосферном давлении. Кинетические кривые десорбции построены в координатах M_t/M_∞ от

$t^{1/2}/l$, где M_t – масса десорбированного вещества; M_∞ – разница между массой набухшей мембраны и высушенной до постоянного веса; l – толщина мембраны.

$$D = \frac{\pi}{16} (\text{tg } \beta)^2. \quad (3)$$

Коэффициент диффузии D рассчитывали по уравнению (3).

Здесь $\text{tg } \beta$ – тангенс угла наклона линейного участка кинетических кривых десорбции при $M_t/M_\infty < 0.4$.

Эксперименты по первапорации проводили в вакуумном режиме при 50°C с использованием плотных непористых полимерных пленок толщиной 35 ± 2 мкм. Смеси бутан-1-ол–вода разделяли на лабораторной установке, снабженной мешалкой. Эффективная площадь мембраны, поддерживаемой металлической подложкой, ~ 14.8 см². Давление ниже 10^{-2} мм рт. ст. поддерживали вакуумным насосом MD 1C (Vacuubrand GMBH, Германия). Концентрация воды в исходной смеси от 2 до 12 мас%. Пермеат конденсировали в ловушку, погруженную в жидкий азот, и взвешивали на весах Mettler Toledo ME204 (Mettler Toledo, США). Состав исходной смеси и пермеата анализировали с помощью газового хроматографа Хроматек–Кристалл 5000.2 (Хроматек, Россия) с детектором по теплопроводности.

$$J = \frac{M}{S \cdot t}. \quad (4)$$

Удельную производительность J мембраны определяли по уравнению (4).

Здесь M – масса пермеата, S – площадь мембраны, контактирующая с исходной смесью, t – продолжительность эксперимента.

$$\alpha_{\text{вода}/\text{н-БуОН}} = \frac{\frac{Y_{\text{вода}}}{Y_{\text{н-БуОН}}}}{\frac{X_{\text{вода}}}{X_{\text{н-БуОН}}}}. \quad (5)$$

Фактор разделения $\alpha_{\text{вода}/\text{н-БуОН}}$ определяли по уравнению (5).

Здесь Y и X – массовые доли компонента в пермеате и исходной смеси соответственно.

Индекс первапорационного разделения (ИПР) рассчитывали по формуле (6).

$$\text{ИПР} = J(\alpha - 1). \quad (6)$$

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-79-10116).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipnizki F., Field R.W., Ten P.-K.* // J. Membr. Sci. 1999. Vol. 153. P. 183. doi 10.1016/S0376-7388(98)00253-1
2. *Vane L.M.* // Biofuels, Bioprod. Biorefining. 2008. Vol 2. P. 553. doi10.1002/bbb.108
3. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. Chichester: Wiley, 2012.
4. *Li Y., He G., Wang S., Yu S., Pan F., Wu H., Jiang Z.* // J. Mater. Chem. (A). 2013. Vol. 1. P. 10058. doi 10.1039/c3ta01652h
5. *Nasir R., Mukhtar H., Man Z., Mohshim D.F.* // Chem. Eng. Technol. 2013. Vol. 36. P. 717.
6. *Пенькова А.В., Acquah S.F., Пиотровский Л.Б., Маркелов Д.А., Семисалова А.С., Kroto H.W.* // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 6. С. 530; *Penkova A.V., Acquah S.F., Piotrovskiy L.B., Markelov D.A., Semisalova A.S., Kroto H.W.* // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86. P. 530. doi 10.1070/RCR4712
7. *Sterescu D.M., Stamatialis D.F., Mendes E., Wübbenhorst M., Wessling M.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 9234. doi 10.1021/ma061300p
8. *Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S., Mollahosseini A., Zirepour A., Rajaeian B.* // Desalination. 2012. Vol. 286. P. 99. doi 10.1016/j.desal.2011.10.039
9. *Park C.H., Tocci E., Fontananova E., Bahattab M.A., Aljlil S.A., Drioli E.* // J. Membr. Sci. 2016. Vol. 514. P. 195. doi 10.1016/J.MEMSCI.2016.04.011
10. *Sanip S.M., Ismail A.F., Goh P.S., Soga T., Tanemura M., Yasuhiko H.* // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 78. P. 208. doi 10.1016/j.seppur.2011.02.003
11. *Najafi M., Mousavi S.M., Saljoughi E.* // Polym. Compos. 2018. Vol. 39. P. 2259. doi 10.1002/pc.24203
12. *Guan K., Liang F., Zhu H., Zhao J., Jin W.* // Interfaces. 2018. Vol. 10. P. 13903. doi 10.1021/acsami.8b04093
13. *Chen X., Liu G., Zhang H., Fan Y.* // Chinese J. Chem. Eng. 2015. Vol. 23. P. 1102. doi 10.1016/j.cjche.2015.04.018
14. *Penkova A.V., Acquah S.F.A., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P., Mikhailova M.Y., Polyakov E.S., Ermakov S.S., Markelov D.A., Roizard D.* // Mater. Des. 2016. Vol. 96. P. 416. doi 10.1016/j.matdes.2016.02.046
15. *Wang T., Zhang Y.-L., Shi X.-P., Wu L.-G., Zhang X.-Y., Zhang S.-Q.* // Chem. Eng. Sci. 2019. Vol. 201. P. 191. doi 10.1016/J.CES.2019.02.037
16. *Salehian P., Chung T.-S.* // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 528. P. 231. doi 10.1016/j.memsci.2017.01.038
17. *Лебедев В.Т., Török G., Виноградова Л.В.* // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 451; *Lebedev V.T., Török G., Vinogradova L.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84. P. 443. doi 10.1134/S1070427211030190
18. *Polotskaya G.A., Pulyalina A.Y., Rostovtseva V.A., Toikka A.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V.* // Polym. Int. 2016. Vol. 65. P. 407. doi 10.1002/pi.5069
19. *Polotskaya G.A., Krasnopeeva E.L., Kalyuzhnaya L.M., Saprykina N.N., Vinogradova L.V.* // Sep. Purif. Technol. 2015. Vol 143. P. 192. doi 10.1016/j.seppur.2015.02.002
20. *Pulyalina A., Porotnikov D., Rudakova D., Faykov I., Chislova I., Rostovtseva V., Vinogradova L., Toikka A., Polotskaya G.* // Chem. Eng. Res. Des. 2018. Vol. 135. P. 197. doi 10.1016/j.cherd.2018.05.034
21. *Пулялина А.Ю., Ростовцева В.А., Pientka Z., Виноградова Л.В., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. Вып. 2. С. 93; *Pulyalina A.Y., Rostovtseva V.A., Pientka Z., Vinogradova L.V., Polotskaya G.A.* // Petroleum Chem. 2018. Vol. 58. P. 296. doi 10.1134/S0965544118040084
22. *Avagimova N., Polotskaya G., Saprykina N., Toikka A., Pientka Z.* // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48. P. 2513. doi 10.1080/01496395.2013.806550
23. *Полоцкая Г.А., Пенькова А.В., Сударева Н.Н., Полоцкий А.Е., Тойкка А.М.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 2. С. 246; *Polotskaya G.A., Penkova, A.V., Sudareva N.N., Polotskii A.E., Toikka A.M.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. P. 236. doi 10.1134/S1070427208020146
24. *Polotskaya G.A., Penkova A.V., Pientka Z., Toikka A.M.* // Desalin. Water Treat. 2010. Vol. 14. P. 83. doi 10.5004/dwt.2010.1528
25. *Penkova A.V., Polotskaya G.A., Gavrilova V.A., Toikka A.M., Liu J.-C., Trchová M., Šlouf M., Pientka Z.* // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 45. P. 35. doi 10.1080/01496390903401812
26. *Sudareva N.N., Penkova A.V., Kostereva T.A., Polots-*

- kii A.E., Polotskaya G.A. // Express Polym. Lett. 2012. Vol. 6. P. 178. doi 10.3144/expresspolymlett.2012.20
27. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. // Science. 2006. Vol. 311. P. 484. doi 10.1126/science.1114736
28. Qureshi N., Ezeji T.C. // Biofuels, Bioprod. Biorefining. 2008. Vol. 2. P. 319. doi 10.1002/bbb.85
29. Karimi S., Firouzfa E., Khoshchehreh M.R. // J. Pet. Sci. Eng. 2019. Vol. 173. P. 13. doi 10.1016/j.petrol.2018.10.012
30. Полоцкая Г.А., Лебедев В.Т., Пулялина А.Ю., Виноградова Л.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. Вып. 3. С. 249.; Polotskaya G.A., Lebedev V.T., Pulyalina A.Y. P., Vinogradova L.V. // Petroleum Chem. 2016. Vol.56. P. 920–930. doi 10.1134/S0965544116100091
31. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. Vol. 13. P. 1741. doi 10.1002/APP.1969.070130815
32. Basile A., Figoli A., Khayet M. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation : principles and applications. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. doi 10.1016/C2013-0-16500-2
33. Barton A.F.M. CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Boca Raton: CRC Press, 1991.
34. Ong Y.K., Wang H., Chung T.S. // Chem. Eng. Sci. 2012. Vol. 79. P. 41. doi 10.1016/j.ces.2012.05.013
35. Kreiter R., Wolfs D.P., Engelen Ch.W.R. // J. Membr. Sci. 2008. Vol. 319. P. 126. doi 10.1016/j.memsci.2008.03.026
36. Xu Y.M., Chung T. // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 531. P. 16. doi 10.1016/j.memsci.2017.02.041
37. Guo W.F., Chung T., Matsuura T. // J. Membr. Sci. 2004. Vol. 245. P. 199. doi 10.1016/j.memsci.2004.07.02

Effect of Star-Shaped Modifiers on the Transport Properties of Polymer Composites in the Butan-1-ol Dehydration Process

A. Yu. Pulyalina^{a, *}, S. M. Shugurov^a, A. A. Larkina^a, I. I. Faikov^a,
M. V. Tataurov^a, V. A. Rostovtseva^a, V. P. Nesterova^a, N. N. Saprykina^b,
L. V. Vinogradova^b, and G. A. Polotskaya^{a, b}

^a St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia
e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

^b Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

Received April 25, 2019; revised April 25, 2019; accepted April 29, 2019

New polymer composites were obtained by incorporating hybrid carbon modifiers into the poly(*m*-phenyleneisophthalamide) matrix consisting of a branch center (C₆₀ fullerene) and 12 grafted hydrophobic chains: 6 polystyrene chains and 6 poly(*tert*-butyl methacrylate) chains. The physico-chemical and transport properties of the membranes were studied for the purification of butan-1-ol from water impurities.

Keywords: fullerene C₆₀, star-shaped modifiers, composites, butan-1-ol, pervaporation