

Первапорационные свойства полиамидных мембран и их зависимость от тонких различий в структуре полимера и условий эксперимента

Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 16.06.2010 г.

Аннотация

В качестве первапорационных мембран для разделения модельной смеси вода-изопропанол во всем диапазоне концентраций использовали ароматические полиамиды, а также мембраны различной площади. Показано, что набухание пленок в процессе жидкофазного разделения вызывает структурные изменения полимеров, динамика которых может быть нелинейна. Процесс оказался весьма чувствителен к тонким различиям в структуре полимера, таким как изомерный состав фрагментов, незначительные изменения концентрации ионогенных групп, сополимеры и механическая смесь гомополимеров такого же состава и др. Нелинейный характер совокупностей процессов, сопровождающих массоперенос, может приводить к появлению нескольких стационарных состояний, в которых мембрана обладает различными свойствами.

Ключевые слова: ароматические полиамиды, мембрана, разделение, массоперенос, структурные изменения

Pervaporation membranes of various sizes from aromatic polyamides were used for separation of model solution of water- isopropanol over the entire range of concentrations. It has been shown that the swelling of films in the course of liquid-phase separation results in structure changes of polymers whose dynamics may be non-linear. The process proved to be very sensitive to subtle differences in the structure of the polymer, such as the isomeric composition of the fragments, minor changes in the concentration of ionic groups, copolymers and mechanical mixture of homopolymers of the same composition and other. Non-linear nature of processes accompanying mass transfer, can give several steady states corresponding to different membrane properties.

Keywords: aromatic polyamides, separation, mass carry, structure changes

Введение

Ароматические полиамиды в отличие от алифатических часто используют в качестве полимерных сорбентов и материала селективного слоя разделительных мембран [1]. Введение в структуру ионогенных групп позволяет сохранить присущую этим полимерам высокую прочность, термостабильность и в то же время придать им повышенную гидрофильность и ионообменные свойства. На основе этих полимеров были созданы и испытаны катионообменные, первапорационные, ультрафильтрационные и газоразделительные мембраны [2-6].

Транспортные свойства – проницаемость и селективность – разделительных мембран, естественно, зависят от различий в структуре полимера и условий эксперимента. В предлагаемой статье мы пытались выяснить, сохраняется ли при первапорации водно-органических систем высокая чувствительность транспортных свойств от весьма малых изменений условий эксперимента и структуры

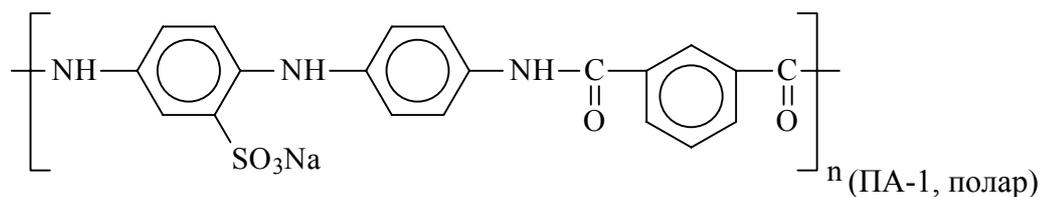
ароматических полиамидов. К таковым, например, относятся сополимеры и механическая смесь гомополимеров такого же состава, изомерия отдельных фрагментов структуры, наличие или отсутствие зависимости плотности потока от площади мембран и другие различия.

Объекты исследования, методика эксперимента

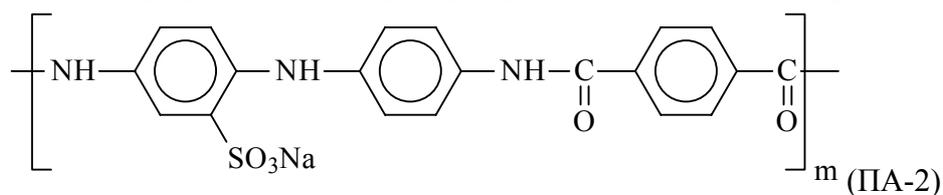
Объектами исследования были гомополимеры, статистические сополимеры, механические смеси гомополимеров ароматических полиамидов следующего состава*:

1. Гомополимеры

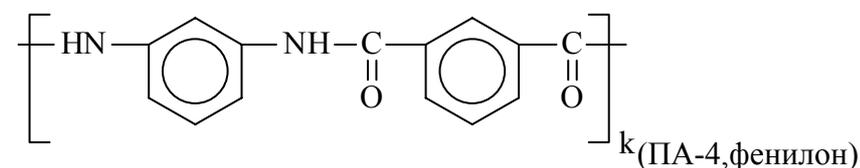
поли-N-изофталоил-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин



поли-N-терефталоил-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин



поли-N-изофталоил-1,3- диаминодифениламин



2. Статистические сополимеры

$(\text{ПА-1})_{3m} - (\text{ПА-2})_{2m}$ (ПА-3)

$(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ $x=0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ (ПА-5)

3. Механические смеси гомополимеров

$[(\text{ПА-1}) + (\text{ПА-4})]$ (ПА-6)

Пленки из этих полимеров использовали в качестве первапорационных мембран для разделения модельной смеси вода-изопропанол во всем диапазоне концентраций, включая индивидуальные вещества. Формование пленок проводили отливкой 10-15% раствора полимера в ДМФА на гладкую стеклянную поверхность в обеспыленной камере. Отлитые пленки выдерживали при комнатной температуре в вакууме при 100°C в течение двух суток. Толщина пленок составляла 40-50 мкм, разнотолщинность ± 5 мкм.

Эксперименты по первапарации проводили при 20°C в режиме испарения в вакуум. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушку, охлаждаемую

* Синтез полимеров провел Ю.А. Федотов (ЗАО НТЦ «Владипор»)

жидким азотом. Для расчета плотности потока определяли массу сконденсированного вещества, различие в составе пермеата и исходного раствора характеризовало селективность разделения.

Влияние на транспортные свойства тонких различий в структуре ароматических полиамидов

В сополимере $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ поляр (ПА-1) включает в себя фрагмент, соответствующий структуре фенилона (ПА-4) с той лишь разницей, что в ПА-4 бензольные кольца внедрены в молекулу через мета-положение, а в ПА-1 через мета- и пара-положения. Оставшийся фрагмент (ПА-1) содержит ионогенную группу – SO_3Na , в существенной степени определяющую гидрофильные свойства молекул. Поэтому, имея в распоряжении образцы сополимера $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ с разной концентрацией ионогенных групп, можно проследить за изменением свойств при тонкой регулировке гидрофильности сополимера.

На рис. 1 представлена равновесная степень набухания α_∞ сополимеров $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ различной концентрации фрагментов в воде при различной температуре. Из рис. 1 следует, что первая стадия трансмембранного массопереноса – сорбция, возрастает в 5 – 7 раз при увеличении доли гомогенных групп от 0,2 до 0,8, а температурная зависимость степени набухания выражена слабо.

Из кинетики набухания можно рассчитать коэффициент диффузии воды в полимере по формуле [7]:

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right], \quad (1)$$

где α и α_∞ – текущая и равновесная степени массового набухания, D – коэффициент диффузии, t – время, l – толщина пленки. В начале кинетической кривой можно использовать первый член бесконечного ряда, т.е. $n = 0$ и упростить расчетную формулу

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right], \quad (2)$$

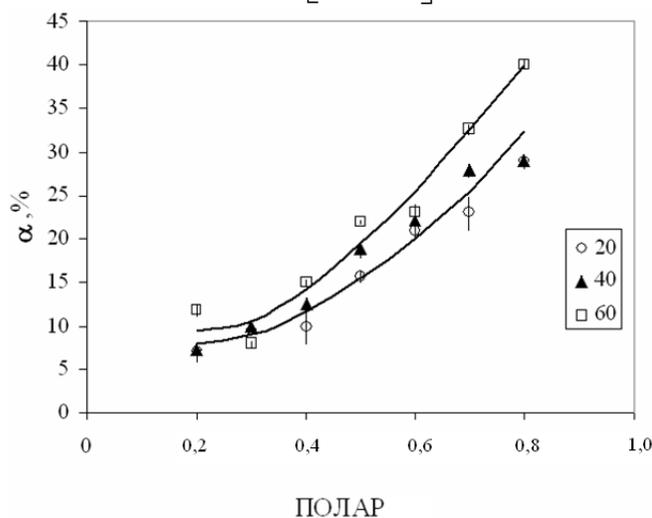


Рис. 1. Равновесная степень набухания α_∞ сополимеров $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ в воде в зависимости от концентрации фрагмента, содержащего ионогенную группу при температуре 20, 40, 60 °C

Используя ее, были получены зависимости коэффициентов диффузии от содержания ионогенного фрагмента при температуре 20, 40 и 60 °C (рис. 2).

Найденные зависимости оказались нетривиальными. При концентрациях фрагмента, содержащего ионогенные группы (полара) 40 и 70 мол. % наблюдаются два разрешенных пика разной интенсивности, изменяющейся с ростом температуры. При 40°C значения коэффициентов диффузии (интенсивность и профиль пиков) примерно одинаковы, а интенсивность пика при 40 мол. % и 20°C меньше, чем при 70 мол. %, но при 60°C имеет место противоположная ситуация.

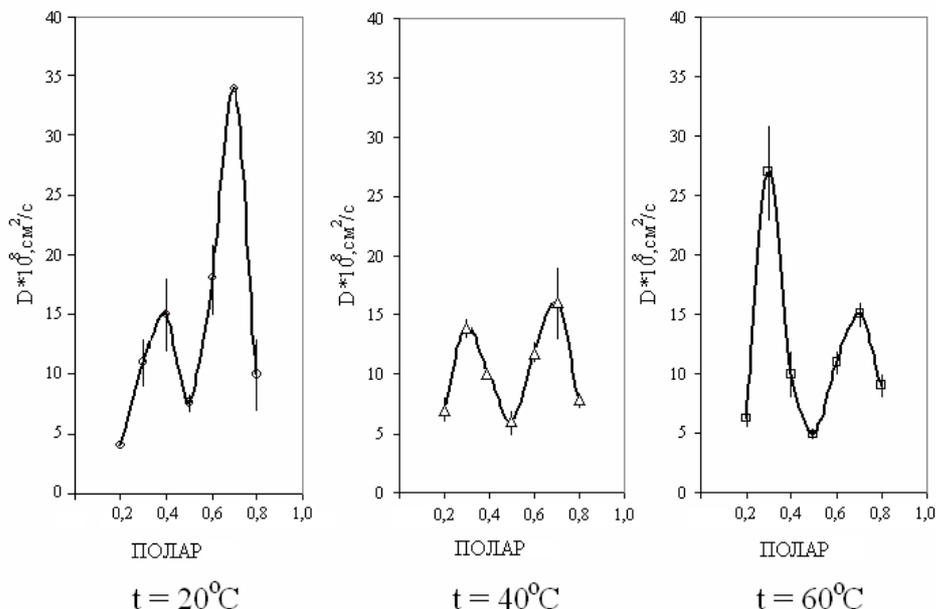


Рис. 2. Коэффициент диффузии воды D в мембранах на основе сополимеров $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ в зависимости от концентрации фрагмента, содержащего ионогенную группу

На рис. 3 приведена плотность потока при первапорации, т.е. испарении ее через сополимер $(\text{ПА-1})_x - (\text{ПА-4})_{1-x}$ в зависимости от состава и температуры. Максимум на концентрационной зависимости сохранился только для полимера, содержащего 70 мол. % состава. Состыковать данные по сорбции, диффузии и проницаемости воды и их зависимость от концентрации полара и температуры в непротиворечивую физическую картину процесса без учета возможных структурных изменений не удастся. Отметим лишь, что повышение содержания полара в сополимере от 50 до 70 мол. % приводит к росту проницаемости воды, далее она уменьшается возможно за счет интенсификации ион-дипольных взаимодействий, увеличивающих жесткость структуры полимера.

Гомополимеры (ПА-1), (ПА-2) и их статистический сополимер $(\text{ПА-3}) = (\text{ПА-1})_{3m} - (\text{ПА-2})_{2m}$ – соединения с весьма тонким различием в структуре, а именно, связь одного из трех бензольных колец, встроенных в полимерную цепь через пара-положение (ПА-2), замещена полностью (ПА-1) или частично (ПА-3) на связь с полимерной цепью через мета-положение. Изменение ориентации бензольного кольца фталиевого компонента в (ПА-1) по сравнению с (ПА-2) изменяет конформацию макромолекулы в растворе ДМФА. Далее при формировании пленок поток испаряющегося растворителя от подложки к поверхности раствора определяет характер агрегации макромолекул в надмолекулярной структуре полимера, наличие в ней локальных областей с пониженной плотностью, специфику взаимодействия пенетранта с сорбционными центрами. В результате в полимере формируются пути преимущественного и селективного массопереноса низкомолекулярных веществ – так называемые каналы переноса. Таким образом, изменения ориентации

бензольного кольца в полимерной цепи будет влиять на транспортные свойства полимерной мембраны не напрямую, а косвенно через различия в надмолекулярной организации полимера.

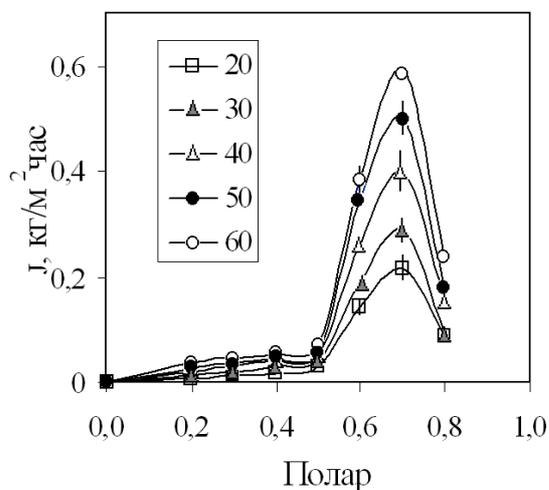


Рис. 3. Плотность потока воды через сополимер $(\text{ПА-1})_x(\text{ПА-4})_{1-x}$ в зависимости от состава и температуры ($^{\circ}\text{C}$)

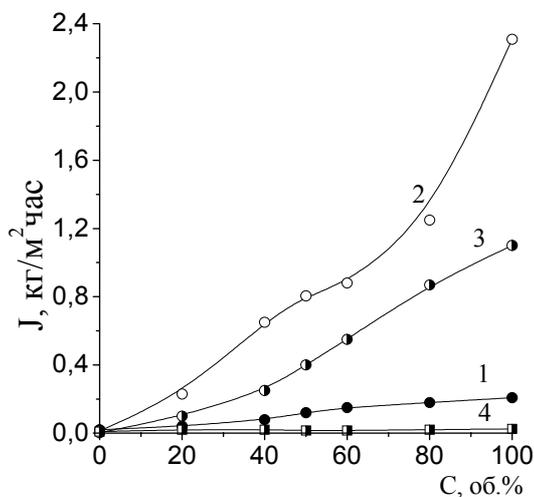


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности потока J в системе вода – изопропанол – ПА-1, 2, 3, 5 в процессе первапорации при 20°C , $S = 2 \text{ см}^2$. Последовательное увеличение концентрации воды в исходном растворе. ПА-1 – 1, ПА-2 – 2, ПА-3 – 3, ПА-5 – 4

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость плотности трансмембранного потока в системах (ПА-1,2,3,5) – вода – изопропанол при 20°C . Плотности потока через гомополимеры (ПА-1) и (ПА-2) заметно различаются, их сополимер (ПА-3), как и следовало ожидать, занимает промежуточное положение. Сополимер (ПА-5), состоящий из полара и фенилона в эквимольных количествах, имеет наименьшую проницаемость, что связано с недостаточной гидрофильностью вследствие низкого содержания ионогенных групп и что согласуется с данными рис. 3.

Вакуумно-плотная фиксация пленок в мембранной установке затрудняет их усадку, поэтому возникновение и релаксация нестационарных внутренних напряжений не будут одинаковыми на пленках различной площади. Порядок величин внутренних растягивающих напряжений в набухающих полимерных пленочных материалах, как нами было показано в [8], составляет 10^7 Па . Такое значение было найдено для активного слоя мембран из поливинилтриметилсилана, используя данные независимых экспериментов по определению поверхностного натяжения и краевого угла смачивания полимера водно-спиртовыми растворами.

В нашем распоряжении были первапорационные установки, рассчитанные на работу с мембранами площадью 2 и 20 см^2 . Отсюда появилась возможность продемонстрировать, что поток отнесенный к единице площади может зависеть от самой площади мембраны (рис. 5 и 6). На рис. 5 представлена зависимость трансмембранной плотности потока при последовательном повышении концентрации в исходном растворе в течение эксперимента. Последнее означает, что для одной и той же мембраны при фиксированной концентрации исходного раствора

достигали постоянного значения плотности потока и концентрации пермеата, затем в исходном растворе повышали содержание воды, ожидали установления нового стационарного режима работы, вновь повышали содержание воды и таким образом охватывали весь интервал составов исходного раствора. Из данных, представленных на рис. 5 и 6, следует, что при первапарации плотность трансмембранного потока в системах ПА-1,3 – вода – изопропанол действительно зависит от площади мембраны, причем на мембранах большей площади, на которых, по всей видимости, нестационарные механические напряжения меньше, плотность потока выше. Различие между потоками возрастает по мере увеличения концентрации лучше сорбируемого компонента, который модифицирует структуру полимера.

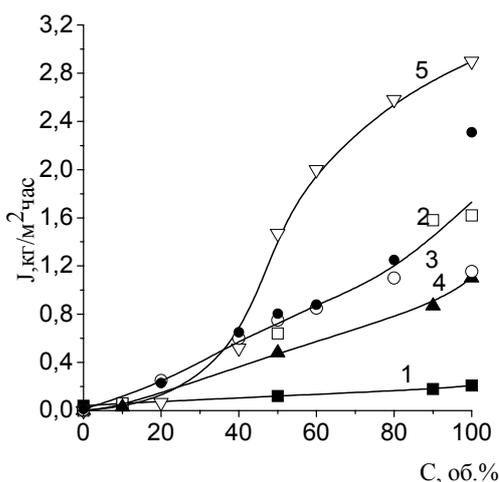


Рис. 5. Концентрационные зависимости плотности потока J в системе вода – изопропанол – ПА-1, 2, 3 в процессе первапарации при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Последовательное увеличение концентрации воды в исходном растворе. ПА-1: 1 – площадь мембраны $S = 2\text{ см}^2$, 2 – $S = 20\text{ см}^2$, ПА-2: 3 – площадь мембраны $S = 2$ и 20 см^2 , ПА-3: 4 – площадь мембраны $S = 2\text{ см}^2$, 5 – $S = 20\text{ см}^2$

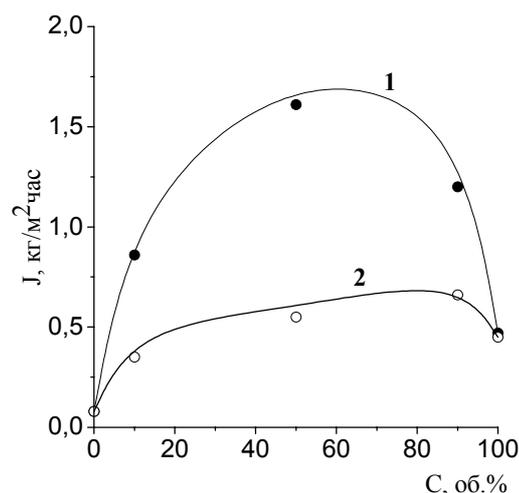


Рис. 6. Концентрационные зависимости плотности потока J в системе вода – изопропанол – ПА-1 в процессе первапарации при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Последовательное уменьшение концентрации воды в исходном растворе: 1 – площадь мембраны 2 см^2 , 2 – 20 см^2

Величины плотностей потоков через пленки ПА-2 площадью 2 и 20 см^2 практически не различаются. ПА-2 по сравнению с ПА-1 обладает большей прочностью, меньшим разрывным удлинением, более высокой термостабильностью [9]. Эти отличия объясняют тем, что 1,4-положения заместителей в бензольном кольце кислотного фрагмента приводят к конформации макромолекул близкой к стержнеобразной [2]. Такая конформация способствует межцепным взаимодействиям за счет образования водородных связей групп $\text{CO}\dots\text{NH}$. Косвенным подтверждением наличия «жесткой» структуры ПА-2 является более длительное, чем у ПА-1, время достижения стационарного режима первапарации.

Плотность трансмембранного потока зависит также и от того, с раствором какого состава предварительно контактировала мембрана. Связано это с высокой гидрофильностью полиамидов: измеренная нами равновесная степень набухания в воде ПА-1 и ПА-2 составляла 30%, а ПА-3 – 45%. В изопропаноле равновесная

степень набухания всех исследованных ПА 1,2,3 составляла 0,5%. Поэтому при последовательном увеличении концентрации лучше сорбируемого компонента в разделяемом растворе релаксационные процессы протекают иначе, чем такие же процессы при первапарации растворов, в которых концентрация модифицирующего структуру мембраны компонента последовательно уменьшается (рис. 6). Обратим внимание, что при последовательном уменьшении концентрации воды в разделяемом растворе плотность потока через мембрану меньшей площади оказалась выше, чем через мембрану большей площади. Из неравновесной термодинамики известно, что прямые феноменологические коэффициенты (в данном случае коэффициент диффузии) всегда положительны, а знак перекрестных коэффициентов не определен, т.е. наличие внешних полей (в данном случае поля внутренних напряжений) в принципе могут как ослаблять, так и усиливать диффузионный поток. Поэтому противоположная ситуация в отличиях плотностей потоков через мембраны различной площади при последовательном увеличении концентрации лучше сорбируемого компонента в испаряемом растворе принципиально не запрещена, однако вопрос, почему она имеет место в конкретном случае, остается открытым.

Из приведенных данных следует, что при постоянной концентрации разделяемого раствора и фиксированных условиях эксперимента существует ряд неконтролируемых параметров, влияющих на плотность трансмембранного потока. Более объективной характеристикой транспортных свойств будет селективность, зависящая от отношения парциальных плотностей потока. Наглядное представление о селективности можно получить с помощью диаграмм разделения, представляющих зависимость концентрации целевого компонента в пермеате от его концентрации в исходном растворе.

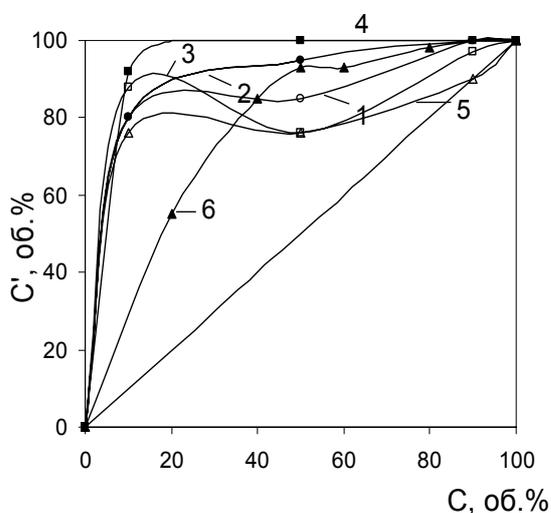


Рис. 7. Диаграммы первапарационного разделения (C и C' – концентрация воды в исходном растворе и в пермеате) вода – изопропанол – ПА-1, 2, 3. ПА-1: 1 – $S = 2 \text{ см}^2$, 2 – $S = 20 \text{ см}^2$; ПА-2: 3 – $S = 2 \text{ см}^2$, 4 – $S = 20 \text{ см}^2$; ПА-3: 5 – $S = 2 \text{ см}^2$, 6 – $S = 20 \text{ см}^2$

На рис. 7 представлена диаграмма первапарационного разделения в системе вода – изопропанол на мембранах ПА-1,2,3 площадью 2 и 20 см^2 при последовательном повышении концентрации воды в исходном растворе в течение эксперимента. Гомополимеры проявляют высокую селективность по отношению к воде, а концентрация воды в пермеате, прошедшем через сополимер, заметно ниже,

чем в экспериментах с гомополимерами. Более высокая проницаемость и меньшая селективность сополимера обусловлена менее плотной, чем у гомополимера, упаковкой макромолекул в надмолекулярной структуре.

Из изложенного следует, что эффективность мембранного разделения определяется плотностью потока пермеата (производительностью) и изменением концентрации компонентов в нем (селективностью). Удобно ввести величину, объединяющую селективность и производительность. Такой величиной может быть избыточная парциальная плотность потока интересующего нас компонента.

Общую трансмембранную плотность потока J принято выражать как количество вещества в кг, проходящее через мембрану площадью 1 м^2 в час. Парциальная плотность потока будет равна $\bar{J} = Jw_i$, где w_i – массовая доля. Величина \bar{J} равна $\bar{J} = Jw_{0i} + \tilde{J}_i(w_i - w_{0i})$. Сумма неселективного массопереноса Jw_{0i} (плотность потока с исходной концентрацией исходного раствора) и селективного (избыточного) потока $\tilde{J}_i \Delta w_i$, где \tilde{J}_i – средняя плотность потока в интервале концентраций $\Delta w_i = w_i - w_{0i}$. Таким образом, избыточная парциальная плотность потока $J^* = \tilde{J} \Delta w_i$ представляет собой избыточное количество интересующего нас компонента, накопившегося в пермеате за единицу времени с единичной площади мембраны, по сравнению с его количеством в исходном растворе. Концентрационная зависимость обсуждаемых величин представлена на рис. 8, а на рис. 9 критерий эффективности J^* исследованных систем.

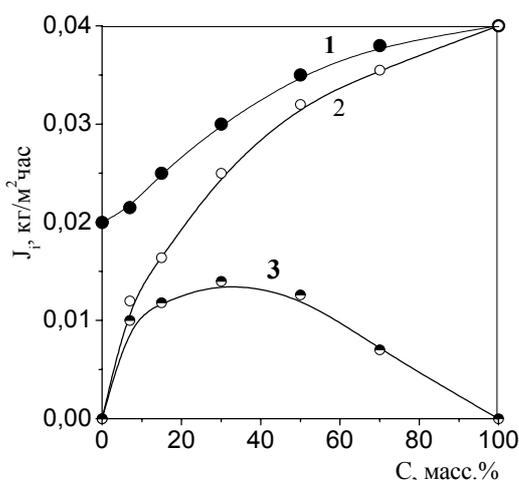


Рис. 8. Критерий эффективности разделения 1 – общий трансмембранный поток; 2 – парциальный трансмембранный поток; 3 – избыточный трансмембранный поток. Система вода – изопропанол – ПА-6 при 20°C , площадь мембраны 20см^2

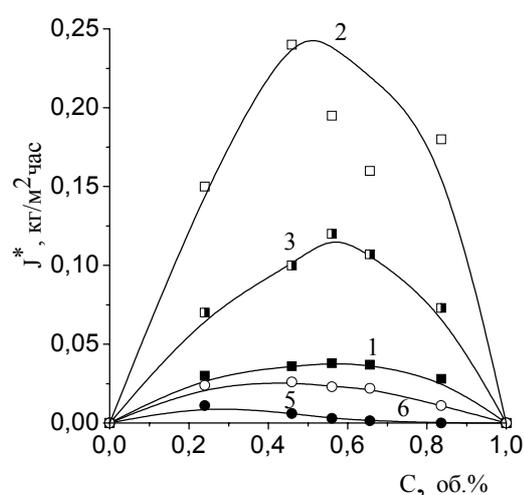


Рис. 9. Концентрационные зависимости избыточной парциальной плотности J^* в системе вода – изопропанол – ПА-1,2,3,5,6: ПА-1 – 1; ПА-2 – 2; ПА-3 – 3; ПА-5 – 4; ПА-6 – 5

Из рис. 9 следует, что наибольшим критерием эффективности разделения J^* обладает ПА-2. Если в нем группу O=C(Oc1ccc(C(=O)O)cc1) частично (ПА-3) или полностью

(ПА-1) заменить изомерную группу , то эффективность уменьшится в несколько раз. Меньшим критерием эффективности обладают также механическая смесь гомополимеров по сравнению с полимерами того же состава.

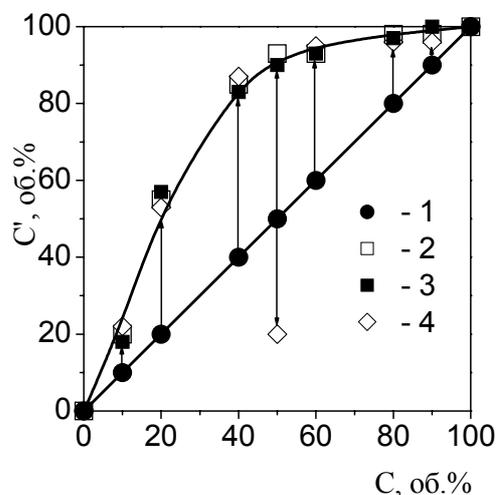


Рис. 10. Диаграмма перапарационного разделения системы вода – изопропанол – ПА-3 при 20 °С $S = 20 \text{ см}^2$ для трех мембран из одной партии пленок. Концентрация воды в исходном растворе (1); в растворе, прошедшем через мембрану № 1 (2); через мембрану № 2 (3); через мембрану № 3 (4)

С целью проверки воспроизводимости была проведена серия параллельных экспериментов. На рис. 10 для ПА-3 приведена диаграмма перапарационного разделения для трех мембран, вырезанных из одной партии пленок. Величина отрезка проведенных стрелок соответствует изменению концентрации воды в пермеате по отношению к исходному раствору. Воспроизводимость данных и соответствие точек, взятых из разных экспериментов, единой функциональной зависимости оказались вполне удовлетворительными. Но в одном из трех случаев при исходной концентрации 50% в пермеате оказалось 20% воды. Таким образом, произошла инверсия селективности и высокогидрофильная мембрана из водного раствора стала избирательно пропускать спирт! Этот результат нельзя объяснить ошибками эксперимента, тем более что аналогичное поведение было отмечено и для полиамида ПА-1: с вероятностью 20 – 30% модификация структуры полимеров в нестационарном режиме перапарации приводила к инверсии селективности. Из данных ИК-спектров ароматических сульфатсодержащих полиамидов известно, что адсорбционными центрами воды являются катион натрия, сульфогруппа, амидная группа [10]. Спирты (в работе [10] речь идет об этаноле) предпочтительно сорбируются в окрестностях карбонильных фрагментов C=O амидных групп. Если считать, что транспортные каналы формируются последовательностью доступных для молекул пермеата адсорбционных центров, то приходим к выводу, что у спирта и воды они различны. Инверсию селективности получим, если по каким-то причинам уменьшается проводимость «водного» канала и становится меньше проводимости «спиртового» канала. Процесс, который может приводить либо к одному, либо к другому стационарному состоянию трансмембранного массопереноса обязательно должен быть нелинейным и найти свое отражение в особенностях кинетических зависимостей.

Нелинейный процесс математически описывают зависимостью, выраженной нелинейными функциями одной или нескольких переменных. Экспериментальный

результат, полученный вследствие проявления нелинейного эффекта – нетривиальный, порой неожиданный, как правило, не однозначный. Последнее обстоятельство связано с тем, что неравновесные нелинейные системы могут развиваться непредсказуемо и при одном и том же наборе условий переходить к разным состояниям. Причиной тому могут быть флуктуации, малые неоднородности, дефекты в системе и другие случайные факторы.

В нашем случае нелинейность возникает хотя бы из-за непостоянства коэффициента диффузии. Действительно, уравнение нестационарной диффузии согласно второму закону Фика имеет вид:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\text{div}J_i, \quad (3)$$

Выражая плотность потока по первому закону Фика, получим:

$$\frac{dc_i}{dt} = \text{div}(D_i \text{grad}c_i) = D_i \text{div}(\text{grad}c_i) + \text{grad}D_i \text{grad}c_i, \quad (4)$$

Если коэффициент диффузии зависит от концентрации и давления (внутренних напряжений, что мы показали), то:

$$\text{grad}D_i = \frac{\partial D_i}{\partial c_i} \text{grad}c_i + \frac{\partial D_i}{\partial p} \text{grad}p, \quad (5)$$

Тогда

$$\frac{dc_i}{dt} = D \text{div}(\text{grad}c_i) + \frac{\partial D_i}{\partial c_i} (\text{grad}c_i)^2 + \frac{\partial D_i}{\partial p} \text{grad}p \text{grad}c_i, \quad (6)$$

т.е. зависимость $D_i = f(c_i, p)$ приводит к появлению нелинейных членов. Обычно коэффициент считают постоянным и используют только первый член приведенного уравнения.

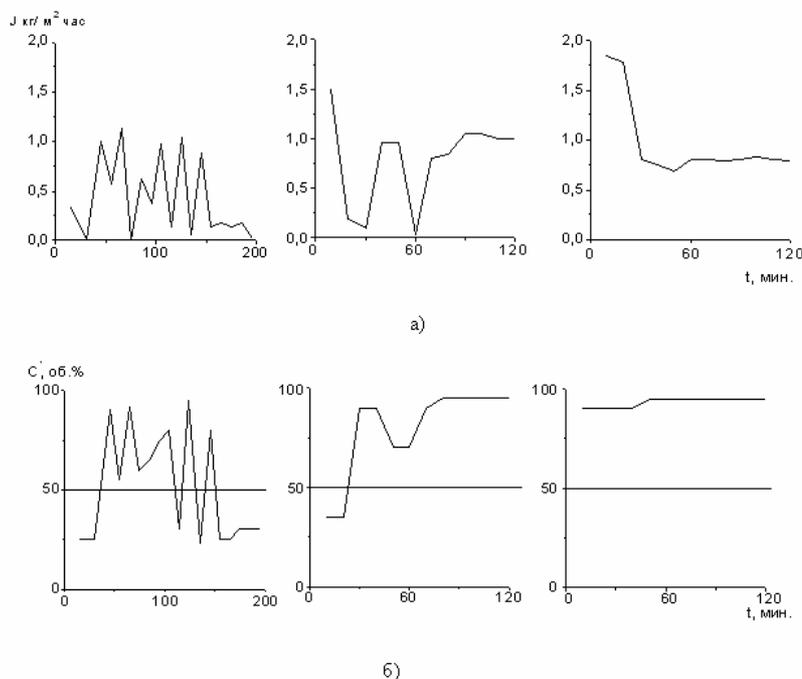


Рис. 11. Кинетические зависимости плотности потока (а) и концентрации в воде в пермеате (б) при первапарации системы вода - изопропанол - ПА-2. при 20 °С

На рис. 11 сопоставлены изменения во времени плотности потока и концентрации воды в пермеате для мембраны из ПА-2 в том случае, когда из

исходного 50% – го раствора в стационарном состоянии через мембрану преимущественно проходит вода. Отдельный график описывает кинетику процесса в течение рабочего дня, т.е. в первый день установка работала 200 мин., затем была отключена, на второй и третий день работала по 120 мин., что оказалось достаточным для достижения стационарного состояния. Количество испарившегося через мембрану раствора было мало по сравнению с исходным, поэтому концентрация последнего практически не изменилась, что отражено на нижних рисунках прямой линией, соответствующей исходной концентрации 50 об. %. В стационарном режиме первые 160 мин. происходит периодическая инверсия селективности (см. первый нижний график), т.е. через мембрану проходит то спирт, то вода. Затем, казалось бы, что устанавливается стационарное состояние, так как в течение ~ 40 мин. концентрация воды в пермеате постоянная и составляет 30 об. %, а поток равен 0,2 кг/м²час. Однако это стационарное состояние оказалось неустойчивым. При включении установки на следующие сутки поток возрос, а вместе с ним увеличилась концентрация воды в пермеате. Эта динамическая картина вполне похожа на конкуренцию каналов переноса воды и спирта. В конце концов, устойчивым является стационарное состояние с «открытым» каналом переноса воды, которое характеризуется плотностью потока 0,8 кг/м²час и концентрацией воды в пермеате 95 об. %. Хаотический характер зависимости от времени плотности трансмембранного потока и концентрации пермеата связан с нарушением вакуума в процессе отбора проб и остановки проведения экспериментов в ночное время. Возобновление прерванных экспериментов всегда сопровождалось увеличением плотности потока. Это обстоятельство связано с неравновесностью первой стадии массопереноса – сорбцией. Во время отключения установки поток через мембрану отсутствует, а контакт ее с жидкой фазой способствует увеличению концентрации пенетранта в полимере, и, следовательно, возрастанию потока в начале следующего эксперимента. Периодическое нарушение режима работы установки искажает истинный характер кинетических кривых, который можно получить в непрерывном эксперименте с отбором проб без нарушения вакуума. Тем не менее, приведенные экспериментальные данные дают ответ на основной вопрос – наличие нелинейного режима работы мембраны, что следует из колебательного поведения кинетических кривых.

Отбор проб без нарушения вакуума был реализован с помощью специально разработанной приставки и описан в экспериментах [8] с асимметричной мембраной из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), на которой нестационарный колебательный режим длился 6 часов, а не трое суток, как в данном случае. На рис. 12 изображена кинетика проницаемости и селективности при испарении раствора фиксированной концентрации изопропанол (60 об. %) – 1,3–пропандиол через мембрану из ПВТМС при 30°C. На кинетических кривых можно выделить три области, соответствующие разным структурным состояниям полимера и соответственно различным режимам перапарации. В области I сохраняется первоначальная структура активного слоя мембраны, механизм массопереноса диффузионный, в пермеате концентрация изопропанола достигла 95 об. %, т.е. через мембрану, как и положено, преимущественно проникает компонент, имеющий меньшую массу и большее сродство к полимеру.

В области II концентрация изопропанола, являющегося ПАВ по отношению к ПВТМС, достигла критической величины, и начался нелинейный релаксационный процесс образования микропористой структуры активного слоя мембраны, механизм которого установлен и описан в работе [9].

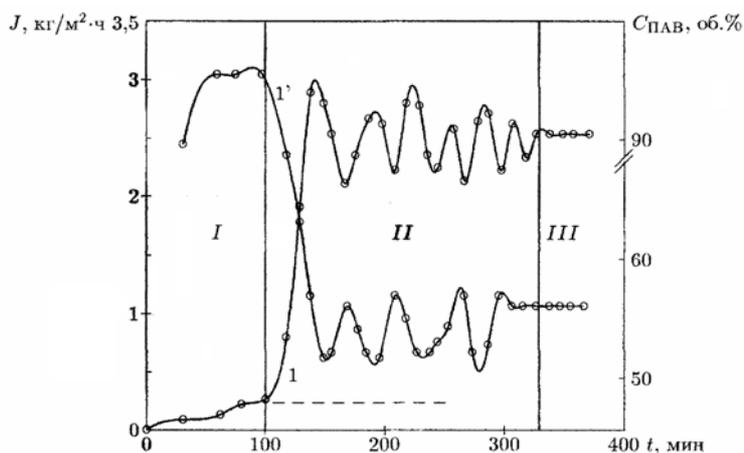


Рис. 12. Кинетика проницаемости и селективности при испарении раствора изопропанол (60 об. %) – 1,3-пропандиол через ПВТМС при температуре 30°C:
1 – плотность потока; 1' – концентрация изопропанола в пермеате

В области III нестационарные процессы закончены, механизм массопереноса представляет собой не только диффузионное проникновение, но и течение по микропорам, проводимость которых по отношению к 1,3 – пропандиолу выше, чем по отношению к изопропанолу. В результате конкуренции двух механизмов массопереноса пермеат в области III обогащен 1,3 – пропандиолом, а не изопропанолом, как в области I.

Обратим внимание на аналогию между результатами, полученными на гидрофильном ароматическом полиамиде и гидрофобном ПВТМС: в обоих случаях наблюдаем инверсию селективности, но в первом новое стационарное состояние не устойчиво, а во втором вполне устойчиво.

Таким образом, в процессе жидкофазного разделения набухание пленок вызывает структурные изменения полимеров, динамика которых нелинейная и порой весьма экзотична. Нелинейный характер совокупностей процессов, сопровождающих массоперенос, может приводить к появлению нескольких стационарных состояний, в которых мембрана обладает различными свойствами. Эти результаты ранее не были известны, их следует принимать во внимание, поскольку они расширяют наши представления о физической картине трансмембранного массопереноса.

Список литературы

1. Агеев Е.П., Котельникова Т.А., Лукьянова М.В. Сорбционные свойства ароматических полиамидов по данным обращенной газовой хроматографии// Журн. анал. химии, 1996. Т. 51. № 3. С. 340 – 341.
2. Кирш Ю.Э., Вдовин П.А., Федотов Ю.А. и др. Первапорационные свойства разделительных слоев на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов: роль конфигурационного строения цепи и природы противоионов в разделении вводно-органических смесей// Высокомолек. соед., Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 890 – 895.
3. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. Электрохимические свойства и гидратация катионообменных мембран из сульфатсодержащих полифениленфталамидов// Высокомолек. соед., А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320 – 324.

4. Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. №5. С. 17 – 28.

5. Зудин С.В., Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А. O₂/N₂ селективность при высоком давлении мембран на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов с дифенилоксидным фрагментом // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 3 – 11.

6. Тимашев С.Ф. Принципы мембранного разделения: ориентиры XXI века // Мембраны, серия Крит. технологии. 2000. № 6. С. 12 – 16.

7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.

8. Агеев Е.П. Автоколебательный массоперенос через полимерные мембраны // Российский хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 62 - 76.

9. Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н., Емелин Е.А и др. Свойства ароматических сульфонатсодержащих сополиамидов // Высомолек. соед., А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1206 – 1211.

10. Валуев В.В., Землянов О.Ю., Семина Н.В. и др. Сорбционные свойства сульфонатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 9. С. 1667 – 1672.

Агеев Евгений Петрович – д.х.н., проф., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москвтел. (495) 939 10 87

Матушкина Наталия Николаевна – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

Струсовская Надежда Львовна – к.х.н., ст.научн.сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва

Ageev Evgeniy P. – Doctor of Chemistry, Prof., Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: ageev@phys.chem.msu.ru

Matushkina Natalia N. – PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: mnn@phys.chem.msu.ru

Strusovskaya Nadezhda L. – PhD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

УДК 547.28:541.183.2

Равновесие в системе монофункциональный анионообменник – раствор метанала

Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Текучев А.Ю.

ООО «Воронеж – Аква», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.