

УДК 541.64.546.264-31

СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В АНИОНТОВЫХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ

© 1995 г. А. А. Калашник, Е. Н. Лукашкина, С. С. Фролов, Н. В. Шевлякова, В. А. Тверской

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 24.10.94 г.

Изучены газоразделительные свойства анионитовых мембран, полученных радиационно-химической привитой полимеризацией 4-винил- и 2-метил-5-винилпиридинина на пленке ПЭВД. Сочетанием ИК-спектроскопии пропускания и МНПВО, а также рентгеноспектральным микрозондовым анализом показано равномерное распределение привитого полимера по толщине полимера-матрицы. Кватернизация пиридиновых групп и замена противоиона галогена на анион аминокислоты в привитом полимере приводят к увеличению проницаемости диоксида углерода. Исследовано влияние содержания гидрофильной фазы в этих многофазных системах, природы алкилирующего агента при кватернизации и аминокислоты на газоразделительные свойства мембран. На основании изучения сорбционных и диффузионных характеристик этих мембран сделан вывод, что основной вклад в перенос диоксида углерода вносит его перенос в виде карбамата по механизму "облегченного транспорта".

Одно из перспективных направлений развития мембранных методов разделения газовых смесей – применение мембран, в которых реализуется механизм "облегченного транспорта", заключающийся в избирательном обратимом взаимодействии выделяемого компонента газовой смеси с иммобилизованным в материале мембранных движным "носителем" и трансмембранным переносе образовавшегося комплекса. В работах [1 - 4] сообщено о применении сульфокатионитовых мембран для селективного выделения диоксида углерода из его смесей с азотом и метаном. "Носитель" в таких мембранных удерживается электростатическим взаимодействием в виде бифункционального противоиона, одна из функциональных групп которого (как правило, первичная аминогруппа) взаимодействует с диоксидом углерода, а другая является собственно противоионом. Кроме того, в этих мембранных реализуется фаза сорбированной воды [5 - 7], по которой и происходит трансмембранный перенос.

В работе [1] было сделано предположение, что в сульфокатионитовых мембранных, нейтрализованных этилендиамином, основной вклад в перенос диоксида углерода вносит его перенос в виде карбамата, образующегося при взаимодействии диоксида углерода со свободной аминогруппой монокатиона этилендиамина. Наряду с противоионами, имеющими функциональные группы одной природы (этилендиамин), в работах [1, 2] в качестве "носителя" применяли анион глицина, содержащий функциональные группы различной природы. Описанная в этих работах мембрана

представляла собой пленку ПТФЭ с привитым кватернизованным поливинилпиридином. Замена в мемbrane аниона хлора на анион глицина приводила к увеличению проницаемости диоксида углерода в 7 раз.

Представляло интерес исследовать влияние содержания гидрофильной фазы в этих многофазных системах, природы алкилирующего агента при кватернизации и аминокислоты на газоразделительные свойства такого типа мембран. С этой целью в настоящей работе синтезированы мембранны из ПЭ с привитыми поли-4-винилпиридином (П-4-ВП) и поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП) с последующей кватернизацией алкилгалогенидами различной природы и ионным обменом противоиона галоида на анион аминокислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радиационно-химическую привитую полимеризацию П-4-ВП и ПМВП проводили на постэффекте на пленке ПЭВД (толщиной 12 мкм в случае П-4-ВП и 20 мкм в случае ПМВП), предварительно облученной на источнике γ -излучения ^{60}Co (мощность дозы облучения 520 рад/с) на воздухе. Привитую полимеризацию осуществляли в кипящих метанольных растворах мономеров, содержащих сульфат зефирного железа (2 мг/мл), концентрация мономеров 75 об. %. Степень прививки ΔP определяли как привес на единицу массы исходной пленки ПЭ.

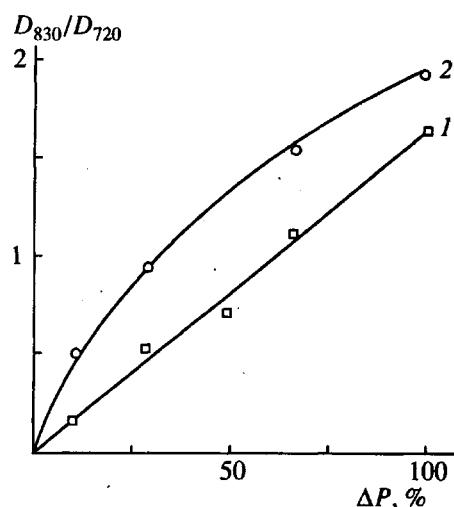


Рис. 1. Соотношение оптических плотностей полос 830 и 720 cm^{-1} в зависимости от степени прививки ПМВП: 1 – спектр пропускания, 2 – спектр МНПВО.

Кватернизацию полученных таким образом слабоосновных мембран проводили в запаянных ампулах в отсутствие воздуха, удаленного вакуумированием при многократных циклах замораживание–размораживание. Процесс проводили при 90°C в течение 30 ч в смеси метанол : ДМФА = 1 : 2 (по объему), содержащей 10-кратный мольный избыток алкилирующего агента (по сравнению с содержанием пиридиновых групп в привитом сополимере). По окончании процесса мембранны промывали в метаноле и сушили до постоянной массы в вакууме. Степень кватернизации контролировали по данным элементного анализа и по привесу. Для обмена галоген-аниона на анион аминокислоты мембранны вымачивали в течение 1 суток в 0.4 N водных растворах натриевых (калиевых) солей соответствующих аминокислот, после чего промывали водой.

Газопроницаемость исследовали хроматографическим методом на газовой смеси диоксид углерода : азот = 1 : 9 (по объему) при 20°C с отводом пенетранта гелием; оба газовых потока предварительно увлажняли. Селективность α рассчитывали как отношение проницаемостей диоксида углерода и азота.

Кинетику сорбции воды снимали на весах Мак-Бена с кварцевой пружиной при 25°C и относительной влажности 100%, а изотермы сорбции диоксида углерода – при 30°C манометрическим методом на сухих мембранных. Водопоглощение мембранны определяли по разности масс и линейных размеров выдержаных в воде в течение 1 суток и предварительно высущенных образцов. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "UR-20", спектры МНПВО записывали при помощи приставки с кристаллом KRS-5 с углом

падения 45° и глубиной сканирования ~5 мкм. Для микрозондового рентгеноспектрального анализа образцы контрастировали рентгеноспектральной меткой Cu²⁺, которую вводили вымачиванием мембранны в 1N растворе хлорида меди в течение 1 суток с последующей промывкой в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радиационно-химической привитой полимеризации на пленочных материалах распределение привитого полимера по толщине полимера-матрицы в конечном счете определяется соотношением скоростей диффузии мономера в объем образца и скоростью его привитой полимеризации [8, 9]. При прочих равных условиях это распределение является основным фактором, от которого зависит газопроницаемость мембранны. В работе [10] на примере мембранны из ПЭ с привитым ПС при различных степенях сульфирования серной кислотой, а в работе [11] на примере мембранны из ПЭ с привитой ПАК показано влияние распределения гидрофильной фазы по толщине мембранны на ее газопроницаемость и электропроводность.

Нами изучено распределение привитого ПМВП по толщине мембранны сравнительным анализом ИК-спектров пропускания и МНПВО для образцов с различной степенью прививки по изменению отношения оптических плотностей полосы 830 cm^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям в пиридиновом кольце, и полосы 720 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям метиленовой группы в аморфной фазе ПЭ и выбранной в качестве внутреннего стандарта. Отношение D_{830}/D_{720} , измеренное как методом пропускания, так и МНПВО симбатно увеличивается с ростом степени прививки (рис. 1), что указывает на достаточно равномерное распределение привитого полимера по толщине полимера-матрицы. Равномерное распределение привитого полимера было подтверждено методом микрозондового рентгеноспектрального анализа при сканировании распределения по толщине пленки введенной метки Cu²⁺, фиксирующейся ПМВП.

Следствием равномерного распределения привитого полимера по толщине образцы является монотонное увеличение набухания во всем диапазоне степеней прививки, включая и низкие. Это видно на рис. 2, где показано изменение площади поверхности образцов с разной степенью прививки ПМВП при набухании в метаноле и образцов после алкилирования пропилбромидом при набухании в воде. Рост дозы предварительного облучения ПЭ приводит к увеличению не только концентрации пероксидов в пленке, но и степени сшивки, что в свою очередь способствует умень-

шению набухания образцов. Для сравнения на этом же рисунке представлены данные, взятые из работы [11], по изменению линейных размеров пленок ПЭ с привитой ПАК при набухании в воде. Известно, что привитая полимеризация акриловой кислоты идет фронтом от поверхности образца. Поэтому на низких степенях прививки реализуется трехслойная структура с наружными слоями, содержащими привитую ПАК, и внутренним немодифицированным слоем. Вследствие реализации такой структуры при набухании мембран с низкой степенью прививки ПАК их линейные размеры не увеличиваются, и лишь при смыкании фронтов привитой полимеризации и исчезновении внутреннего немодифицированного слоя возрастают.

Как отмечено в работе [7], проницаемость ионитовых мембран для водорастворимых газов, в частности диоксида углерода, зависит от формирования сплошной фазы сорбированной воды, которое в свою очередь зависит от распределения по толщине мембранны и концентрации ионной фазы. Оказалось, что мембранны из ПЭ с привитым ПМВП имеют низкую проницаемость диоксида углерода $(3.0 - 4.7) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$, которая мало зависит от степени прививки. Несколько более высокую проницаемость диоксида углерода $(5.5 - 9.9) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$ имеют те же мембранны после их алкилирования, что связано с образованием четвертичных аммониевых групп, имеющих высокое влагопоглощение (табл. 1). В результате этого в мемbrane реализуется фаза воды, перенос диоксида углерода по которой происходит как в свободном (растворенный газ), так и в связанном (бикарбонат- и карбонат-ионы) виде. Иная картина наблюдается для мембранны, где противоион галоид замещен на ос-

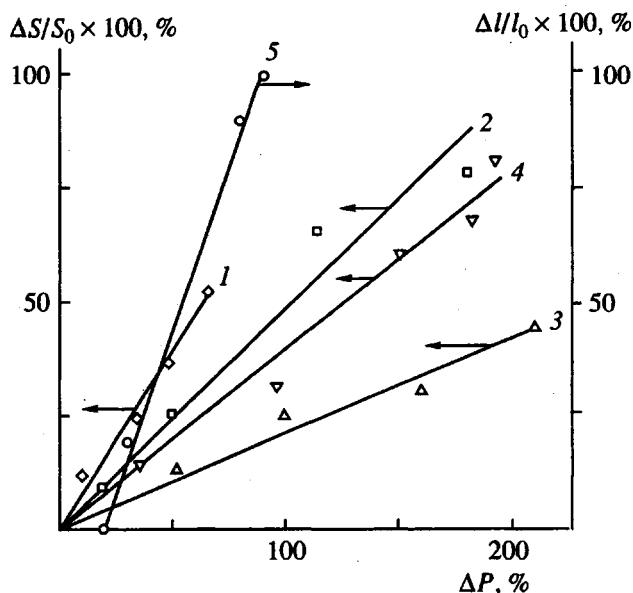
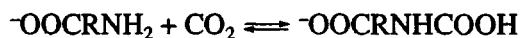


Рис. 2. Влияние степени прививки ПМВП (1 - 4) и акриловой кислоты (5) на изменение площади поверхности (1 - 4) и линейных размеров (5) мембранны при набухании в метаноле (1 - 3) и в воде (4, 5). Концентрация пероксидов в исходном ПЭ, ммоль/кг: 1 - 12, 2, 4 - 72, 3 - 131. 4 - сополимер кватернизованный пропилбромидом.

таток аминокислоты, который может реагировать с диоксидом углерода с образованием карбата



и таким образом выполнять роль "носителя". Из сравнения данных опытов 6 - 8 (табл. 1) видно резкое увеличение проницаемости диоксида угле-

Таблица 1. Газопроницаемость мембранны из ПЭ с привитым ПМВП, алкилированным бромпропаном (степень алкилирования - 86 - 93 мол. %)

Опыт, №	$\Delta P, \%$	Противоион	Относительная влажность, %	Проницаемость $P \times 10^5, \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$		α	Водопоглощение, %
				CO_2	N_2		
1	152	-	91	3.0	2.8	1.1	28.7
2	36	Бром	89	7.0	1.7	4.3	40.6
3	96	"	90	9.9	1.5	6.4	88.6
4	152	"	89	9.7	1.4	6.9	115.4
5	193	"	85	5.7	1.3	4.4	143.3
6	36	Глицин	87	28.4	1.8	15.5	-
7	96	"	84	57.1	1.8	31.0	91.5
8	184	"	89	63.3	1.5	41.9	128.3
9	112	Валин	93	51.5	2.2	22.9	-
10	112	"	100	74.5	2.2	33.4	-
11	112	Таурин	89	51.3	1.6	32.9	60.8
12	112	"	100	109.1	1.6	70.0	60.8

Таблица 2. Влияние природы противоиона на газопроницаемость мембран из ПЭ с привитым П-4-ВП, алкилированным бромэтаном (степень прививки П-4-ВП 142%, степень алкилирования 82 мол. %, относительная влажность при измерениях 90 - 92%)

№ Опыт,	Противоион		Проницаемость $P \times 10^5$, см ³ /см ² с атм		α
	аминокислота	M	CO ₂	N ₂	
1	Глицин	74	57.3	0.65	88.0
2	α -Аланин	88	28.6	0.71	40.3
3	α -Аминомасляная кислота	102	20.5	0.79	25.8
4	α -Норлейцин	130	17.5	0.78	22.6

рода с ростом степени прививки ПМВП. Это является следствием повышения, содержание иммобилизованного "носителя" в мемbrane при низких степенях прививки, когда формируется непрерывная гидрофильная фаза привитого полимера. При высоких степенях прививки, когда возрастает относительная доля этой фазы, наблюдается незначительное увеличение проницаемости. Эти результаты хорошо объяснимы с позиций теории переколяции.

Из этой же таблицы видно, что проницаемость азота практически не изменяется. Вследствие этого увеличивается селективность выделения диоксида углерода из его смесей с азотом.

Столь значительный рост проницаемости диоксида углерода при замене противоиона нельзя отнести за счет изменения влагосодержания мембраны при ее испытаниях на влажных газовых смесях. Из сравнения мембран с одинаковым содержанием ПМВП видно, что при замене противоиона галоид на остаток аминокислоты их водопоглощение мало изменяется. Таким образом, увеличение проницаемости диоксида углерода связано с его переносом в связанным виде с участием иммобилизованных аминогрупп.

Чтобы выбрать, какой из двух возможных механизмов переноса диоксида, углерода, связанных с образованием промежуточных соединений (в данном случае карбаматов) – "эстафетный" или "облегченного транспорта", реализуется в этих мембранах, нами изучено влияние ММ противоиона на проницаемость диоксида углерода. В случае реализации "эстафетного" механизма переноса ММ иммобилизованного "носителя" (в данном случае аниона аминокислоты) не должна влиять на проницаемость диоксида углерода. Наборот, в случае реализации механизма "облегченного транспорта" газопроницаемость мембраны будет определяться величинами коэффициентов диффузии "носителя" и его комплекса с пенетрантом, которые в свою очередь зависят от ММ "носителя", количества и состояния сорбированной воды, являющейся "транспортной" средой для них.

Рассмотрим, как влияет изменение условий переноса внутри мембраны на ее газопроницаемость. Из сравнения опытов 9 и 10, 11 и 12 (табл. 1) видно, что увеличение относительной влажности газов в процессе испытаний и, как следствие этого, влагосодержания мембраны, приводит к росту проницаемости диоксида углерода. Нами было показано, что сорбционная емкость по диоксиду углерода мало зависит от влагосодержания мембраны, поэтому увеличение проницаемости можно целиком отнести за счет роста коэффициента диффузии связанного в карбамат диоксида углерода.

С уменьшением коэффициента диффузии карбамата связано снижение проницаемости диоксида углерода при увеличении ММ и снижении подвижности противоиона (и его карбамата) при переходе от глицина к валину. Такая же зависимость наблюдается для мембран из ПЭ с привитым П-4-ВП, алкилированным этилбромидом, (табл. 2). Видно, что проницаемость диоксида углерода уменьшается при увеличении ММ противоиона при переходе от глицина к α -аланину, α -аминомасляной кислоте и α -норлейцину.

Следует отметить, что увеличение размера гидрофобного остатка в аминокислотном противоионе приводит к уменьшению водопоглощения мембраны (рис. 3), а это отражается не только на переносе связанного в карбамат диоксида углерода, но и на переносе диоксида углерода, раствор-

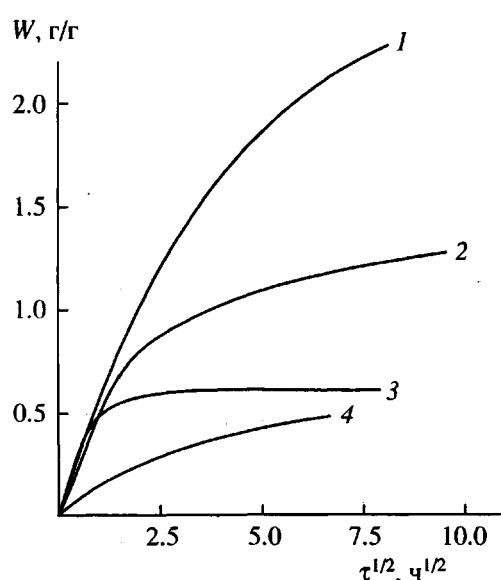


Рис. 3. Кинетика сорбции воды сополимером ПЭ-П-4-ВП, кватернизированным этилбромидом. Противоионы: 1 – глицин, 2 – α -аланин, 3 – α -аминомасляная кислота, 4 – α -норлейцин.

Таблица 3. Влияние структуры заместителя у атома азота привитых сополимеров ПЭ-ПМВП на газопроницаемость мембран (противоион – глицин)

Опыт, №	Замес-титель	Δp , %	Степень кватернизации, мол. %	Относительная влажность, %	Проницаемость $P \times 10^5$, см ³ /см ² с атм		α	Водопоглощение*, %
					CO ₂	N ₂		
1	Этил	127	100	83	33.7	1.7	19.4	100.0
2	»	127	100	100	145.6	1.7	83.7	100.0
3	Бутил	111	88	89	43.9	1.9	22.8	126.4
4	Бензил	155	100	84	43.4	1.8	24.2	354.9
5	Октил	157	71	89	25.2	2.0	12.5	386.5
6	»	157	71	100	287.9	2.0	143.2	386.5

* Для мембран в Br⁻-форме (опыты 1 - 3, 5 и 6) и Cl⁻-форме (опыт 4).

ренного в воде, в свободном и связанном в бикарбонат- и карбонат-ионы виде.

Известно, что сульфокислотный анион связывает большее число молекул воды [12], чем карбоксилат-анион [13]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние на газопроницаемость мембран замены аниона валина на анион β -аминоэтилсульфоновой кислоты (таурина), имеющих близкие ММ (116 – у первого и 124 – у второго). Из сравнения опытов 9 и 11, 10 и 12 (табл. 1, проведенных при одинаковой влажности газов, видно, что такая замена приводит к росту проницаемости диоксида углерода. Ввиду того, что коэффициенты сорбции диоксида углерода этими мембранами близки (рис. 4), рост проницаемости

может быть обусловлен как большим коэффициентом диффузии диоксида углерода, связанного в карбамат с кислотным остатком таурина, так и увеличением его переноса в свободном (растворенном в воде) виде.

Рассмотрим влияние на проницаемость мембран структуры заместителя у атома азота пиридинового кольца. Как показано в табл. 3, при относительной влажности газов ниже 100% природа заместителя мало влияет на газопроницаемость. Однако в атмосфере насыщенного водяного пара мембрана из сополимера, содержащего в качестве заместителя октильный радикал, имеет аномально высокие проницаемость диоксида углерода и селективность.

Известно, что соли поливинилпиридинина с длинноцепочечным N-алкильным заместителем в водных растворах образуют ассоциаты типа мицелл в отличие от аналогичных полимеров, имеющих короткие цепи N-алкильного заместителя и образующих в воде истинные растворы [14]. Вероятно, в рассматриваемом случае также происходит ассоциация длинноцепочных заместителей с образованием дополнительной межфазной границы раздела, на которой сорбируется вода. Это предположение подтверждается аномально высоким водопоглощением мембранны.

Таким образом, в анионитовых мембранных с иммобилизованным “носителем”, роль которого выполняет анион аминокислоты, перенос диоксида углерода в основном происходит по механизму “облегченного транспорта” через образование карбамата. Подвижность последнего определяется как его ММ, так и количеством сорбированной влаги, выполняющей роль “транспортной” среды.

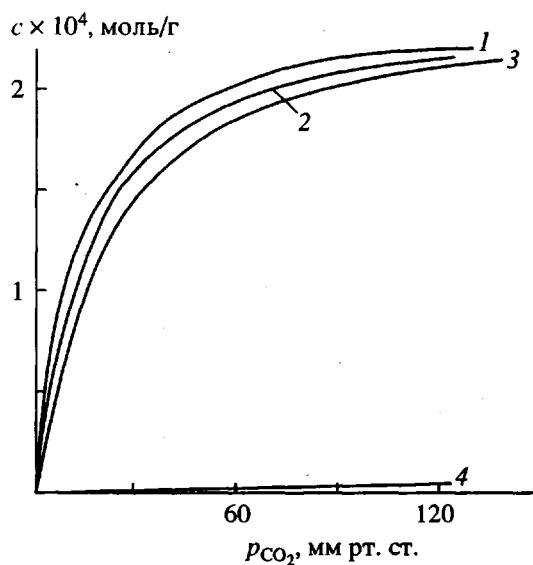


Рис. 4. Изотермы сорбции диоксида углерода мембранными из сополимера ПЭ-ПМВП, кватернизованного пропилбромидом. Степень прививки ПМВП 112%. Противоионы: 1 – валин, 2 – глицин, 3 – таурин, 4 – бром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Le Blanc O.H., Ward W.J., Matson S.L., Kimura S.G. // J. Membr. Sci. 1980. V. 6. № 3. P. 339.

2. Kimura S.G., Ward W.J., Matson S.L. Pat. 4318714 USA. 1982.
3. Way J.D., Noble R.D., Reed D.L., Ginley G.M. // AIChE J. 1987. V. 33. № 3. P. 480.
4. Noble R.D., Pellegrino J.J., Grosgeat E., Sperry D., Way J.D. // Separat. Sci. and Technol. 1988. V. 23. № 12/13. P. 1595.
5. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
6. Тимашев С.Ф., Боговцева Л.П., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М., Базов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1819.
7. Тверской В.А., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Пебалк А.В., Пебалк Д.В., Серебряков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 700.
8. Odian G., Lee D.-H., Patel V., Rabie A., Zahran A.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 769.
9. Бабкин И.Ю., Бурухин С.Б., Максимов А.Ф. // Хими высоких энергий. 1990. Т.24. № 5. С. 429.
10. Тверской В.А., Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Замыслов Р.А., Добров И.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А 1988. Т. 30. № 12. С. 2584.
11. Китаева Н.К., Замыслов Р.А., Дьякова М.Г., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Добров И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 746.
12. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
13. Haldankar G.S., Spencer H.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 11. P. 3137.
14. Milke J., Ringsdorf H. // Makromol. Chem. 1972. B. 153. S. 307.

Selective Transfer of Carbon Dioxide in Anionite Membranes Based on Polyethylene Grafted with Poly(vinyl Pyridine)

A. A. Kalashnik, E. N. Lukashkina, S. S. Frolov, N. V. Shevlyakova, and V. A. Tverskoi

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – Gas separation properties of anionite membranes prepared by radiation-induced graft polymerization of 4-vinylpyridine and 2-methyl-5-vinylpyridine to HDPE films were studied. Experimental evidence obtained by IR transmission spectroscopy and ATR IR method as well as by X-ray microprobe studies suggested a uniform distribution of the grafted polymer across the thickness of polymer matrix. Quaternization of pyridine groups and substitution of halide counterion by amino acid anion in the grafted polymer was shown to result in a marked increase in permeability of carbon dioxide. The effects of the content of hydrophilic phase in such multiphase systems, of the nature of alkylating agent for quaternization, and of amino acid on gas separation properties of the membranes were investigated. Examination of sorption and diffusion properties of the above membranes allowed one to conclude that the main contribution to permeability of carbon dioxide was provided by its transfer as carbamate ion via the mechanism of “facilitated transport”.