

УДК 66.081.6-278

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА И МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ И ГАЗСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ MIL-101

П.А. Коник, М.Ю. Яблокова, Н.А. Янькова, Е.А. Бердоносова, Л.Г. Гасанова, Е.В. Мещерякова, С.Н. Клямкин*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов; *e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru)

Сухим и сухо-мокрым методами формования получены композиционные газоразделительные пленочные мембраны на основе сополиэфиримида Siltem® в качестве полимерной матрицы и металл-органического координационного полимера Cr-MIL-101 (10 мас.%) в качестве активного наполнителя. Установлено, что концентрация сополиэфиримида в исходном растворе практически не оказывает влияния на проницаемость пленочных мембран по отношению к CO₂ и CH₄. При введении MIL-101 идеальная селективность пленок CO₂/CH₄, полученных сухим методом формования, повышается в ~2 раза по сравнению с таковой для мембран без наполнителя. Мембраны, полученные сухо-мокрым методом формования, обладают повышенной проницаемостью и обладают инвертированной идеальной селективностью разделения CO₂/CH₄, что указывает на изменение механизма транспорта газа. При повышении концентрации исходного раствора селективность мембран, полученных сухо-мокрым методом формования и содержащих MIL-101, резко возрастает вследствие образования плотного селективного слоя.

Ключевые слова: композиционные мембраны, газоразделение, морфология, газотранспортные свойства, газсорбционные свойства, проницаемость.

Одна из важнейших реакций в химической технологии – конверсия метана. В данном процессе значимую роль играет стадия выделения метана и диоксида углерода в продуктовой смеси. Для решения данной задачи подходит мембранный метод газоразделения. Его преимущества заключаются в низкой энергоемкости, экологичности, дешевизне и простоте использования [1]. В настоящее время наиболее широко применяются полимерные мембраны, однако они обладают низкой химической и термической стабильностью. Кроме того, существует фундаментальное противоречие между их газотранспортными свойствами: материалы, обладающие высокой проницаемостью, имеют низкую селективность газоразделения, и наоборот [2–3]. Преодолеть эти ограничения можно путем создания композиционных мембран со смешанной матрицей (Mixed-Matrix Membranes, MMMs), состоящих из полимера и неорганического дисперсного наполнителя [4–5].

Наиболее распространенный метод получения композиционных мембранных материалов – введение наполнителя в раствор полимера [6–7].

Однако влияние концентрации полимера в формовочном растворе на свойства мембран до настоящего времени остается малоизученным. В работах [8–9] показано, что проницаемость по отношению к воде и спиртам материалов, изготовленных на основе полисульфонов, при повышении концентрации полимера в формовочном растворе с 17 до 30% снижается на 80% за счет уплотнения структуры. Для процессов газоразделения, в том числе на композиционных мембранах, подобные исследования не проводились.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы определить влияние концентрации полимера в формовочном растворе и метода формования на транспортные и сорбционные свойства газоразделительных пленочных мембран на основе кремнийсодержащего сополиэфиримида Siltem® и металл-органического координационного полимера MIL-101 в качестве наполнителя.

Материалы и методы исследования

Сополиэфиримид Siltem® представляет собой растворимый аморфный термопласт в виде поли-

мерных гранул [10] с температурой стеклования, равной 148 °С (рис. 1). Ароматические полиэфиримиды относятся к одним из наиболее перспективных типов мембранных полимеров благодаря высокой селективности газоразделения [11], а введение в структуру этих полимеров кремнийорганических фрагментов приводит к некоторому увеличению проницаемости [12].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, Metal-Organic Frameworks, MOFs) представляют собой новый класс высокопористых твердых соединений, состоящих из ионов металлов или неорганических кластеров, соединенных полидентатными органическими лигандами [13]. В ряду МОКП одним из наиболее привлекательных наполнителей для композиционных мембран считается MIL-101(Cr) – мезопористый оксотерефталат хрома (III). При величине удельной поверхности до 4200 м²/г [14] этот материал, обладающий высокой термической и химической стабильностью, способен селективно адсорбировать до 50 ммоль/г диоксида углерода [15]. В данном исследовании использовались образцы MIL-101, синтезированные по классической гидротермальной методике [16].

Для приготовления формовочного раствора Siltem[®] полимерные гранулы растворяли при перемешивании в растворителе (N-метил-2-пирролидон) в течение 6 ч. Была получена серия растворов с концентрацией полимера 20; 22,5; 25; 27,5; 30 мас.%, затем в эти формовочные растворы добавляли рассчитанное количество MIL-101 (10% от массы полимера). Для равномерного распределения частиц наполнителя дисперсию MIL-101 в растворе Siltem[®] обрабатывали в течение 30 мин в ультразвуковом генераторе с погружным излучателем «УЗД-3,5» («Криамид», Россия).

В целях изготовления пленочных мембран заданной толщины дисперсию MIL-101 в растворе полимера равномерно распределяли по стеклянной подложке аппликатором, после чего проводили формование двумя различными методами.

1. *Сухое формование.* Испарение растворителя осуществляют в воздушной среде [7]. Заготовки нагревают в сушильном шкафу «ШСВ-65 ИЗ» («Теплоприбор», Россия) при 100 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением при комнатной температуре.

2. *Сухо-мокрое формование.* Заготовку помещают в коагуляционную ванну с водой [7]. Процесс коагуляции протекает быстрее вблизи поверхности пленки, что приводит к образованию большого числа мелких пор и ярко выраженной анизотропной структуры.

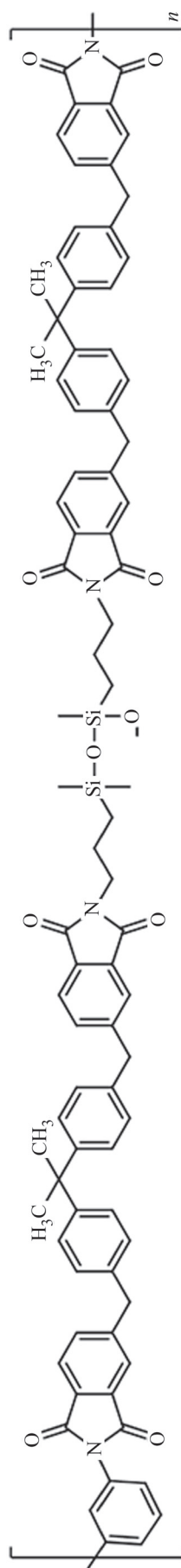


Рис. 1. Структурная формула сополиэфиримида Siltem[®]

После формования пленочные образцы, полученные сухим и сухо-мокрым методами, помещали в воду, где выдерживали в течение 48 ч для полного удаления растворителя, а затем высушивали на воздухе. Толщину изготовленных мембран определяли микрометром.

Структура и морфология мембран были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «Tescan Vega 3» (Чехия). Чтобы получить микрофотографии хрупкого скола пленки, образцы предварительно выдерживали в жидком азоте.

Газотранспортные характеристики полученных мембран определяли на барометрической установке «GKSS» (Германия) с интегральным режимом регистрации потока газа [17]. Измерения проницаемости проводили при температуре 25 °С и исходном давлении газа 1 бар. Для обработки результатов эксперимента использовали программное обеспечение LabView.

Газосорбционные свойства пленочных мембран определяли на волюметрическом аппарате Сивертса [16]. Образцы пленочных мембран помещали в автоклав из нержавеющей стали, подсоединенный к установке, и вакуумировали в течение 5 ч при температуре 25 °С и давлении 10^{-2} мбар. Для определения не занятого образцом объема ячейки проводили предварительную калибровку гелием. Все измерения избыточной адсорбционной емкости по отношению к исследованным газам проводили при 25 °С и 20 бар. Для каждого образца и каждого вида газа проводили по три измерения, а затем рассчитывали средние значения. Величины плотности газа при разном давлении взяты из базы данных NIST (США) [18].

Результаты и их обсуждение

Структура и морфология. Морфологию мембран изучали с помощью СЭМ. Согласно микро-

фотографиям, образцы пленок, изготовленные из раствора с концентрацией полимера 25 мас.%, обладают более гомогенной структурой, чем синтезированные из растворов с концентрацией полимера 22,5 и 30% мас.% (рис. 2). Эти различия в морфологии можно объяснить, опираясь на теорию растворов полимеров Флори–Хаггинса [19], согласно которой при низкой концентрации статистические клубки полимера разделены молекулами растворителя. Превышение определенного концентрационного предела приводит к их перекрыванию. В этих крайних случаях из растворов образуются пленки с неравномерной структурой и высокой дефектностью.

Мембраны, полученные сухо-мокрым методом формования, имеют другую морфологию (рис. 3), поскольку в данном случае образуется пористая анизотропная структура, которая в большей степени определяется условиями коагуляции полимера в осадителе (воде), а не распределением статистических клубков полимера при испарении растворителя. Согласно данным СЭМ, в пленке, полученной из 22,5%-го раствора, полимер образует неравномерную пористую структуру, содержащую множество дефектов. Из-за низкой механической прочности исследование газотранспортных свойств этого образца не представлялось возможным. При более высокой концентрации полимера в коагулирующем растворе образуются каналы бутылочного типа, через которые происходит диффузия растворителя в коагуляционную ванну.

При сухо-мокрым формовании пленочных образцов из полимерных растворов, имеющих концентрацию 27,5–30,0 мас.% структура каналов бутылочного типа изменяется незначительно, однако на поверхности пленочных образцов, полученных из растворов с концентрацией 30,0 мас.%, образуется новый, более плотный слой, блокирующий

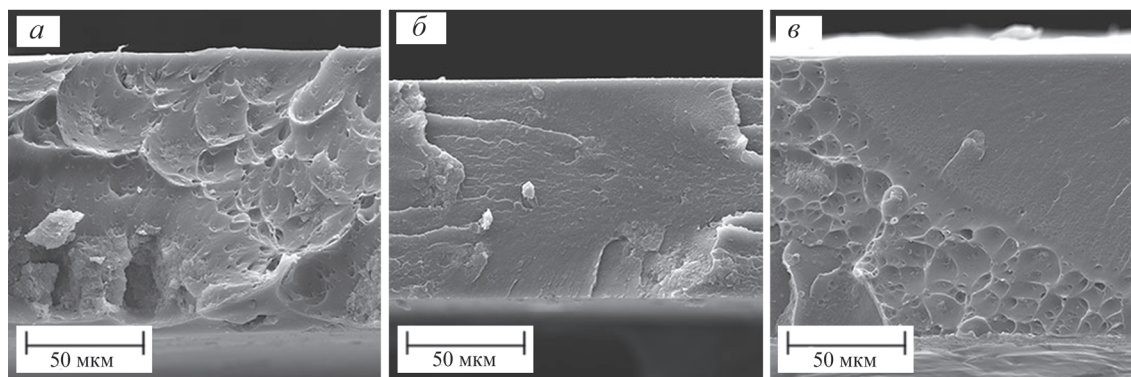


Рис. 2. Изображения СЭМ хрупкого скола пленочных мембран Siltem[®] – MIL-101, полученных сухим формованием. Концентрация полимера в исходном растворе (мас.%):
а – 22,5; б – 25,0; в – 30,0

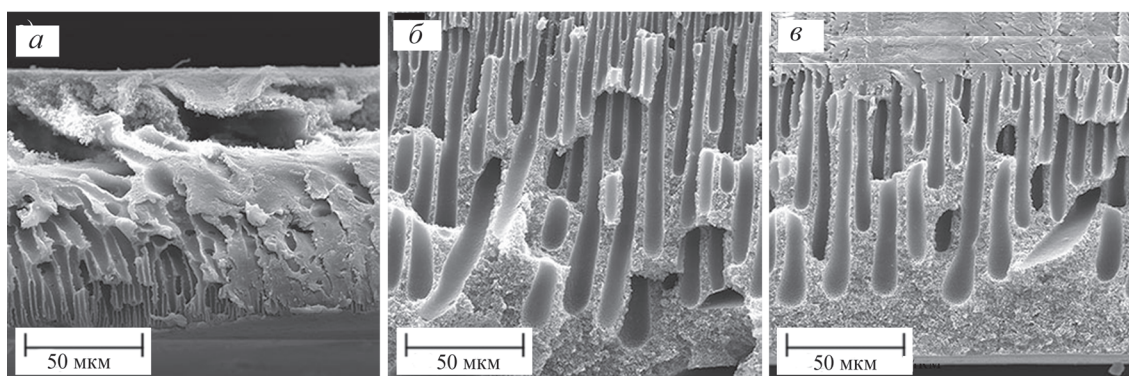


Рис. 3. Изображения СЭМ хрупкого скола мембранных пленок Siltem® – MIL-101, полученных сухо-мокрым формованием. Концентрация полимера в исходном растворе (мас.%): а – 22,5; б – 27,5; в – 30,0

выходы каналов. Этот селективный и непористый слой, имеющий структуру, похожую на структуру пленок, полученных сухим формованием, позволяет снизить проницаемость и повысить селективность газоразделения.

Газотранспортные свойства. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода и метану рассчитывали по интегральному методу Дейнеса–Баррера [20], используя экспериментальную зависимость давления газа от времени, и определяли как стационарный поток газа, проходящий через мембрану с заданными площадью и толщиной:

$$P = (J_{\infty} \cdot l) / (\Delta p \cdot A),$$

где J_{∞} – стационарный поток газа, Δp – разность значений давления с двух сторон мембраны, l – толщина мембраны, A – площадь мембраны.

Идеальную селективность вычисляли как отношение проницаемостей для двух видов газа:

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B,$$

где $\alpha_{A/B}$ – идеальная селективность разделения газов А и В, P_A и P_B – проницаемость по отношению к газам А и В соответственно.

Экспериментальные данные по газопроницаемости исследованных пленочных мембран представлены в табл. 1 (для сравнения включены свойства пленок, не содержащих MIL-101). Как видно из табл. 1, пленки, изготовленные сухим формованием, обладают большей проницаемостью по отношению к CO_2 , чем к CH_4 . Полярные имидные группы Siltem® обеспечивают более эффективный транспорт полярных молекул диоксида углерода, чем неполярных молекул метана.

При увеличении концентрации полимера в исходном растворе с 22,5 до 25,0 мас.% проницаемость мембран, полученных сухим формованием,

по отношению к обоим газам снижается, а при переходе от концентрации 25,0 к 30,0 мас.% возрастает. Это справедливо как для пленок без наполнителя, так и для композитов, содержащих MIL-101. Данная закономерность может быть связана со снижением количества дефектов в структуре мембран при переходе от 22,5 к 25,0 мас.% и с его последующим повышением при дальнейшем увеличении концентрации полимера в исходном растворе. Эти изменения незначительны и практически не влияют на селективность полученных мембран.

Введение 10 мас.% MIL-101 в мембраны, полученные сухим методом, повышает проницаемость по отношению к CO_2 в 1,3 раза и незначительно снижает проницаемость по отношению к CH_4 . В результате селективность таких наполненных композитов оказывается заметно выше.

Проницаемость образцов, синтезированных сухо-мокрым методом, в 10^2 – 10^4 раз превышает проницаемость материалов, изготовленных сухим методом (табл. 1). Это объясняется различной морфологией пленок: при сухом формовании образуется плотная структура (рис. 2), а при сухо-мокрым формовании пленочных мембран формируется пористая структура (рис. 3), которая обеспечивает высокую проницаемость.

При добавлении MIL-101 не наблюдается значительных изменений проницаемости. Идеальная селективность разделения CO_2/CH_4 -пленок, полученных сухо-мокрым способом из растворов с концентрацией полимера 25,0–27,5 мас.%, является инвертированной (0,7). Это означает, что транспорт газа в данных пленках происходит за счет вязкостного потока через широкие каналы [7] и проницаемость определяется размерами молекул газа, а не их взаимодействием с полимером или наполнителем.

Т а б л и ц а 1

Проницаемость (P) и селективность CO₂/CH₄ (α) пленочных мембран Siltem® + 10% MIL-101(Cr), полученных сухим и сухо-мокрым методами формования

| Содержание MIL-101 в пленке | Содержание Siltem® в исходном растворе, мас. % | Сухое формование | | | Сухо-мокрое формование | | |
|-----------------------------|--|------------------|-----------------|--|------------------------|-----------------|--|
| | | P, Баррер | | α _{CO₂/CH₄} | P, Баррер | | α _{CO₂/CH₄} |
| | | CO ₂ | CH ₄ | | CO ₂ | CH ₄ | |
| Без наполнителя | 22,5 | 75 | 28 | 2,7 | 100000 | 150000 | 0,7 |
| | 25,0 | 56 | 19 | 2,9 | 370000 | 530000 | 0,7 |
| | 27,5 | 66 | 20 | 3,3 | 350000 | 470000 | 0,7 |
| | 30,0 | 75 | 25 | 3,0 | 100000 | 150000 | 0,7 |
| 10 мас. % | 22,5 | 98 | 23 | 4,4 | – | – | – |
| | 25,0 | 74 | 16 | 4,6 | 360000 | 500000 | 0,7 |
| | 27,5 | 89 | 20 | 4,6 | 340000 | 480000 | 0,7 |
| | 30,0 | 95 | 23 | 4,1 | 3000 | 1000 | 3,0 |

При переходе от 27,5 к 30,0 мас. % наблюдается резкое снижение проницаемости на два порядка при одновременном повышении селективности с 0,7 до 3. Эти показатели близки к значениям, полученным для образцов, изготовленных сухим формованием (приблизительно 4–5). что связано с формированием асимметричного селективного слоя на поверхности мембраны (рис. 3, в). Благодаря этому механизм транспорта газа изменяется на сорбционно-диффузионный, который характерен для пленок, полученных сухим методом. Стоит отметить, что в пленках из 30%-го раствора, не содержащих MIL-101, не наблюдается подобного эффекта. Это может быть связано с тем, что кристаллические частицы наполнителя способствуют образованию более плотной и упорядоченной структуры.

Газсорбционные свойства. Основной механизм транспорта газа в непористых полимерных мембранах является сорбционно-диффузионным. Он включает в себя растворение молекул пентранта в объеме мембраны с последующей диффузией под действием внешнего градиента концентраций [7]. Чтобы определить влияние дисперсного наполнителя и концентрации полимера в исходном растворе на сорбционное взаимодействие с изученными газами, были проведены дополнительные волюметрические эксперименты. В результате измерений была рассчитана избыточная сорбционная емкость материалов ($q_{изб.}$) по отношению к диоксидам углерода и метана. Данная величина означает избыточное количество газа в твердой фазе по сравнению с реперной системой «пленочный образец – гелий», в которой

отсутствует адсорбционное взаимодействие. Расчет проводили по следующей формуле:

$$q_{изб.} \text{ (ммоль / г)} = \frac{n_r}{m_{сорб.}} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{m_{сорб.} \cdot M_r},$$

где n_r – количество сорбированного газа, $m_{сорб.}$ – масса сорбента, p_1 и V_1 – плотность газа и занимаемый им объем в установке перед началом измерений, p_2 и V_2 – плотность и объем газа при достижении сорбционного равновесия, M_r – молекулярная масса газа.

Согласно табл. 2, избыточная адсорбция диоксидов углерода и метана в пленках, полученных сухо-мокрым методом, выше, чем в мембранах, изготовленных сухим методом. Это обусловлено тем, что при коагуляции образуется пористая структура с каналами. При повышении концентрации полимера в исходном растворе сорбционная емкость остается практически неизменной. Следовательно, влияние морфологии на избыточную адсорбцию незначительно. Эти закономерности верны как для мембран, не содержащих наполнителя, так и для композитов.

Установлено, что присутствие 10 мас. % MIL-101 в пленочных образцах практически не влияет на избыточную сорбционную емкость по отношению к CO₂ и CH₄ в случаях как сухого, так и сухо-мокрого формования. Известно, что избыточная сорбционная емкость данного МОКП в виде порошка при 20 бар и 30 °С по отношению к CO₂ равняется 20 ммоль/г, а по отношению к CH₄ – 6 ммоль/г [15]. Это означает, что при пересчете на содержание MIL-101 в пленочной полимерной мембране на основе

Т а б л и ц а 2

Избыточная адсорбционная емкость пленочных образцов Siltem[®] + 10% MIL-101 (Cr), полученных сухим и сухо-мокрым методами формования

| Содержание MIL-101 в пленке | Содержание Siltem [®] в исходном растворе, мас. % | $q_{\text{изб.}}$, ммоль/г | | | |
|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| | | сухое формование | | сухо-мокрое формование | |
| | | CO ₂ | CH ₄ | CO ₂ | CH ₄ |
| Без наполнителя | 22,5 | 1,4 | 0,4 | 1,6 | 0,4 |
| | 25,0 | 1,1 | 0,4 | 1,7 | 0,4 |
| | 27,5 | 1,1 | 0,3 | 1,7 | 0,4 |
| | 30,0 | 1,2 | 0,3 | 1,5 | 0,3 |
| 10 мас. % | 22,5 | 1,3 | 0,3 | 1,6 | 0,3 |
| | 25,0 | 1,1 | 0,3 | 1,8 | 0,4 |
| | 27,5 | 1,1 | 0,4 | 1,7 | 0,4 |
| | 30,0 | 1,2 | 0,3 | 1,6 | 0,5 |

Siltem[®] можно было ожидать повышения значения сорбции диоксида углерода и метана на 2,0 и 0,6 ммоль/г соответственно.

Однако приведенные данные показывают, что улучшения сорбционной способности не наблюдается как при сухом, так и при сухо-мокрым формовании. Это указывает на подавление сорбционной активности МОКП в пленочной мембране, что связано с условиями получения композиционного материала из раствора полимера. В работе [21] нами было показано, что пассивация гидрофильного пористого наполнителя, такого как MIL-101, при формовании композиционных мембран из раствора полимера может быть обусловлена блокировкой пор адсорбированными молекулами амидного растворителя. С учетом приведенных в работе [21] величин сорбционной емкости наполнителя, обработанного N-метил-2-пирролидоном, можно заключить, что добавление MIL-101 приводит к незначительному улучшению значений сорбционной емкости, лежащим в пределах погрешности волюметрических измерений.

Таким образом, МОКП не реализует свои газосорбционные свойства в пленочных мембранах, а изменения их газотранспортных характеристик в присутствии наполнителя обусловлены его влиянием на морфологию материалов, имеющих межфазную границу.

Выводы

1. Селективность газоразделения CO₂/CH₄ пленочными мембранами на основе сополиэфирида Siltem[®], полученными сухим методом фор-

мования, практически не зависит от концентрации полимера в исходном формовочном растворе. Добавление 10% Cr-MIL-101 в мембранные пленки повышает их селективность в 1,6 раз. Мембраны, полученные сухо-мокрым методом формования из растворов с концентрацией 25,0–27,5 мас.%, обладают повышенной проницаемостью и инвертированной селективностью CO₂/CH₄. Это можно объяснить транспортом газа за счет вязкого течения через широкие каналы. В мембране, изготовленной из 30%-го раствора Siltem[®] и содержащей MIL-101, образуется плотный селективный слой, что приводит к изменению механизма газопереноса на сорбционно-диффузионный. При этом достигается значение селективности, характерное для образцов, полученных сухим методом формования.

2. Волюметрические исследования сорбции CO₂ и CH₄ показали, что введение MIL-101 в полимерную матрицу не приводит к ожидаемому повышению газосорбционной способности композиционных мембранных материалов. Такое поведение композитов может быть связано с блокировкой пор металл-органического наполнителя молекулами растворителя, адсорбированного в процессе формования пленочных мембран. Влияние MIL-101 на газотранспортные свойства композиционных мембран на основе Siltem[®] обусловлено преимущественно изменениями морфологии на межфазной границе «полимер – дисперсный наполнитель», а не сорбционной активностью вводимого пористого наполнителя.

Авторы выражают благодарность К.А. Коваленко (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за предоставленные образцы MIL-101.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00207).

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adatoz E., Avci A.K., Keskin S.* // Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 152. P. 207 (<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.020>).
2. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 1991. Vol. 62. P. 165 ([https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J)).
3. *Robeson L.M.* // J. Membrane Science. 2008. Vol. 320. P. 390 (<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>).
4. *Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., Montazer-Rahmati M.M.* // Separation and Purification Technology. 2010. Vol. 75. P. 229 (<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.023>).
5. *Jeazet H.B.T., Staudt C., Janiak C.* // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41. P. 14003 (<https://doi.org/10.1039/c2dt31550e>).
6. *Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P.* // A review and prospective opportunities, Macromolecules. 2017. Vol. 50. P. 7809 (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01718>).
7. *Mulder M.* Basic principles of membrane technology. Dodrecht, 1995 (*Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М., 1999).
8. *Tiron L.G., Pintilie S., Lazar A.L. et al.* // Materiale Plastice. 2018. Vol. 55. P. 95.
9. *Sani N.A.A., Lau W.J., Ismail A.F.* // J. Polymer Engineering. 2014. Vol. 34. P. 489 (<https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0038>).
10. Sabic products. URL: <https://www.sabic-ip.com/gep/en/ProductsAndServices/SpecialtyAdditivesandIntermediatesProductPages/siltempeisiloxaneresins.html>
11. *Schmeling N., Konietzny R., Sieffert D. et al.* // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2010. Vol. 6. P. 789 (<https://doi.org/10.3762/bjoc.6.86>).
12. *Eiras D., Labreche Y., Pessana L.A.* // Materials Research. 2016. Vol. 401. P. 76 (<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0621>).
13. *Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science. 2013. Vol. 341. P. 974 (<https://doi.org/10.1126/science.1230444>).
14. *Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al.* // Science. 2005. Vol. 309. P. 2040 (<https://doi.org/10.1126/science.1116275>).
15. *Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C. et al.* // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 7245 (<https://doi.org/10.1021/la800227x>).
16. *Berdonosova E.A., Kovalenko K.A., Polyakova E.V. et al.* // J. Physical Chemistry. 2015. Vol. 119. P. 13098 (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02861>).
17. *Konik P.A., Strugova D.V., Zadorozhnyy M.Yu. et al.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. P. 12146 (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.183>).
19. National Institute of Standards and Technology (URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).
19. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М., 2005.
20. *Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu., Bondarenko G.N. et al.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. P. 12031 (<https://doi.org/10.1021/ie100097a>).
21. *Konik P.A., Berdonosova E.A., Savvotin I.M. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 277. P. 132 (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.026>).

Поступила в редакцию 04.02.2019
Получена после доработки 02.04.2019
Принята к публикации 02.04.2019

THE INFLUENCE OF POLYMER CONCENTRATION AND PRODUCTION TECHNIQUE ON GAS TRANSPORT AND GAS SORPTION PROPERTIES OF COPOLYETHERIMIDE-BASED COMPOSITE MEMBRANES CONTAINING MIL-101 FILLER

P.A. Konik, M.Yu. Yablokova, N.A. Yankova, E.A. Berdonosova, L.G. Gasanova, E.V. Meshcheryakova, S.N. Klyamkin*

(*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Chemical Technology and New Materials; *e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru*)

Composite mixed-matrix membranes for gas separation containing copolyetherimide Siltem® as the polymer matrix and metal-organic framework MIL-101 (10% wt.) as the active filler, were obtained using dry and wet-dry formation techniques. It has been determined that the polymer concentration in the initial solution does not significantly affect the permeability of the membrane films produced by the dry technique. The CO₂/CH₄ selectivity of the membranes containing MIL-101 is ~2 times higher than the selectivity of the initial polymer membranes. The materials synthesized using the wet-dry formation

possess increased permeability and inverted CO₂/CH₄ selectivity which indicates the changes of gas transport mechanism. With the increase of polymer concentration, the selectivity of the membranes obtained by the wet-dry technique, increases significantly due to the formation of the dense selective layer.

Key words: mixed-matrix membranes, gas separation, morphology, gas transport properties, gas sorption properties, permeability.

Сведения об авторах (кафедра химической технологии и новых материалов химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова): *Коник Петр Алексеевич* – аспирант (enzymepereter@gmail.com); *Яблокова Марина Юрьевна* – доцент, канд. хим. наук (marapfel@yandex.ru); *Янькова Наталья Александровна* – аспирант (yankovanatali@gmail.com); *Бердоносова Елена Александровна* – ст. науч. сотр., канд. хим. наук (ellenganich@highp.chem.msu.ru); *Гасанова Людмила Гашимовна* – ст. преподаватель, канд. хим. наук (algebrabra@yandex.ru); *Мещерякова Елена Владимировна* – доцент, канд. хим. наук (emescheriakova@mail.ru); *Клямкин Семен Нисонович* – профессор, докт. хим. наук (klyamkin@highp.chem.msu.ru).