

Научная статья  
УДК 66.071.6  
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН: РОЛЬ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В РЕГУЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ

**Александра Юрьевна Пулялина<sup>1</sup>, Александр Евгеньевич Мухин<sup>2</sup>,  
Галина Олеговна Калашникова<sup>3</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>1, 3</sup>*Центр исследований наноматериалов Кольского научного центра Российской академии наук,  
Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*a.pulyalina@spbu.ru*

<sup>2</sup>*st019321@spbu.ru*

<sup>3</sup>*g.kalashnikova@ksc.ru*

### Аннотация

В ходе работы были определены транспортные свойства композитных мембран на основе коммерчески доступного сополиимида и цеолитоподобных титаносиликатных минералов в процессе газоразделения, установлена взаимосвязь данных параметров со структурой мембран и физико-химическими характеристиками. Для исследования последних были привлечены в том числе такие методы, как термогравиметрический анализ, атомно-силовая микроскопия и газоразделение. Показано, что все исследуемые мембраны обладают термической стабильностью и хорошими механическими свойствами, что гарантирует технологичность при сборке мембранных модулей и в других применениях, например, в качестве упаковочных мембран. Установлено, что при создании композитов улучшились индивидуальные транспортные свойства матричного сополиимида: повысилась селективность при разделении промышленно значимых газов.

### Ключевые слова:

мембраны, титаносиликаты, газоразделение

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке ресурсных центров (РЦ) Санкт-Петербургского государственного университета «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»; «Методы анализа состава веществ»; Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии», Криогенного отдела.

### Финансирование:

авторы выражают признательность Российскому научному фонду (грант № 24-23-00374).

### Для цитирования:

Пулялина А. Ю., Мухин А. Е., Калашникова О. Г. Оптимизация газоразделительных свойств полимерных мембран: роль титаносиликатных модификаторов в регулировании структуры и транспортных параметров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 257–261. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045.

Original article

## OPTIMIZATION OF GAS SEPARATION PROPERTIES OF POLYMER MEMBRANES: THE ROLE OF TITANIUM SILICATE-BASED MODIFIERS IN REGULATING STRUCTURE AND TRANSPORT PARAMETERS

**Alexandra Yu. Pulyalina<sup>1</sup>, Alexander E. Mukhin<sup>2</sup>, Galina O. Kalashnikova<sup>3</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

<sup>1, 3</sup>*Center for Nanomaterial Research, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*a.pulyalina@spbu.ru*

<sup>2</sup>*st019321@spbu.ru*

<sup>3</sup>*g.kalashnikova@ksc.ru*

### Abstract

The transport properties of composite membranes based on commercially available copolyimide and zeolite-like titanosilicate minerals were determined in the process of gas separation, and the relationship of these parameters with the structure of the membranes and their physical and chemical characteristics was established. To study the latter, methods such as thermogravimetric analysis, atomic force microscopy, and gas separation were used. It has

been shown that all the membranes under study have thermal stability and good mechanical properties which ensures their suitability for assembly of membrane modules and other applications, such as packaging membranes. It has been established that the individual transport properties of the matrix copolyimide are improved during the composite creation process. This leads to increased selectivity for the separation of industrially significant gases.

**Keywords:**

membranes, titanosilicates, gas separation

**Acknowledgments:**

The article was supported by the Resource Centers (RC) of St. Petersburg State University: "Thermogravimetric and Calorimetric Research Methods"; "Methods of Analysis of Substance", the Interdisciplinary RC Nanotechnology and Cryogenic Department.

**Funding:**

The authors express their gratitude to the Russian Science Foundation (grant No. 24-23-00374).

**For citation:**

Pulyalina A. Yu., Mukhin A. E., Kalashnikova O. G. Optimization of gas separation properties of polymer membranes: the role of titanium silicate-based modifiers in regulating structure and transport parameters // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 257–261. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045.

## Введение

В настоящее время мембранные процессы активно развиваются и используются в различных областях промышленности. Их широкое применение включает такие процессы, как концентрирование, очистка и разделение промышленно значимых индивидуальных компонентов. При этом применение мембранной технологии не только позволяет решать производственные задачи, но и предотвращает проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Мембранные методы представляют большой интерес, поскольку являются высокоселективными, безотходными, отличаются низкими энергозатратами и простотой оборудования, необходимого для использования мембран в любых сферах производственной и научной деятельности [1; 2]. Одним из направлений, в которых применяются мембранные процессы, является разделение промышленно значимых газовых смесей. Газоразделение — один из самых востребованных мембранных процессов, так как позволяет снизить крайне большие затраты энергии на очистку и переработку производственных отходов. Оно находит применение в таких отраслях, как энергетика, химическая промышленность и экология, а именно позволяет снизить количество выбросов парниковых газов и утилизировать углерод [3–5]. Изучение влияния модифицирующих добавок на транспортные свойства гибридных мембран направлено на улучшение их транспортных характеристик для разделения газов, что может значительно повысить эффективность и экономическую целесообразность применения мембранных технологий в промышленности, а также помочь в оптимизации производственных процессов [6]. Цель настоящей работы состояла в разработке новых гибридных диффузионных мембран и изучении влияния модифицирующей добавки на транспортные свойства гибридных мембран, а также в изучении их структуры, термической стабильности, физико-химических параметров и транспортных характеристик при разделении промышленно значимых газов.

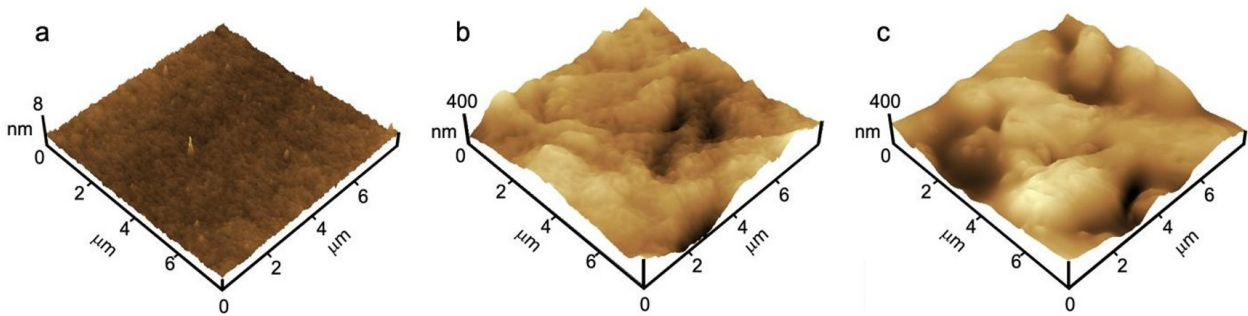
## Результаты

Объектами исследования являлись диффузионные непористые мембранные материалы на основе промышленно доступного сополиимида марки P84 и цеолитоподобных модификаторов — титаносиликатных минералов Хибинского массива линтисита и натисита. Были детально изучены структура, физические свойства и газоразделительные параметры.

Термогравиметрический анализ образцов мембран на основе P84, содержащих 20 мас. % линтисита и натисита, был проведен для изучения термической стойкости мембран в зависимости от содержания цеолита при повышении температуры от 25 до 500 °C. Существенное отличие в ходе кривых ТГ для разных типов мембран до 400 °C не отмечено. В области до 100 °C зафиксирована небольшая потеря массы, которая составляет около 2 мас. %, что может быть обусловлено выделением влаги и низкомолекулярных примесей, сорбированных на поверхности мембран. В области от 200 до 300 °C потеря в массе примерно на 6 %.

После 400 °С мы можем также наблюдать потерю в массе у всех видов образцов, но более ярко она выражена у композиционных мембран. Из рисунка следует, что термодеструкция всех мембран начинается в области выше 400 °С. Выбранная в качестве критерия термостабильности потеря 10 % массы полимерного материала (10 °С) наблюдается на кривых ТГА при ~400 °С. Следовательно, мембраны являются термически устойчивыми в широком интервале температур.

На АСМ-изображении (рис., *а*, фрагмент свободной поверхности) видно, что мембрана Р84 была относительно однородной: среднеквадратическая шероховатость поверхности составила 0,4 нм (табл. 1). Введение наполнителя в мембрану оказало существенное влияние на топографию поверхности (см. рис., *б*, *в*).



Поверхность мембран, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ):  
*а* — Р84; *б* — Р84/лентисит; *в* — Р84/натасит

Таблица 1

Значения шероховатости поверхности исследованных мембран,  
определенные методом АСМ

| Мембрана     | Ra, нм | Rq, нм |
|--------------|--------|--------|
| Р84          | 0,3    | 0,4    |
| Р84/натасит  | 57     | 70     |
| Р84/лентисит | 43     | 55     |

Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют, что введение наполнителя в полиимидную матрицу существенно увеличивает значения средней шероховатости (Ra) и среднеквадратичной шероховатости (Rq). Максимальные значения Ra и Rq наблюдаются для мембраны Р84/натасит — 57 и 70 нм соответственно. Повышенная шероховатость поверхности мембран на основе цеолитоподобных модификаторов обеспечивает большее количество сорбционных центров, чем у мембраны из матричного полимера Р84, что значительно влияет на массоперенос в процессе газоразделения.

Анализ транспортных свойств мембран был проведен путем измерения коэффициентов проницаемости индивидуальных газов барометрическим методом с использованием лабораторной высоковакуумной установки при 25 °С. Образец мембраны помещали в мембранный модуль и вакуумировали. Перед измерением проницаемости испытуемый газ подавался на входную поверхность мембраны под постоянным давлением  $p$  (150 кПа). Первоначально измерения проводились для мембраны на основе чистого Р84 и для композитных мембран, содержащих до 10 мас. % модификатора — натасита и лентисита. Повышение содержания наполнителя в мембране осуществляли постепенно в силу невозможности предсказания его влияния на механические свойства мембраны в условиях высокого вакуума. Проницаемость определяли по увеличению давления газа  $\Delta p$  в калиброванном объеме  $V_p$  ячейки за интервал времени  $\Delta t$  при стационарном режиме проницаемости. Коэффициент проницаемости  $P$  выражали в Баррерах (1 Баррер =  $10^{-10}$  см<sup>3</sup> (STP) см/(см<sup>2</sup> с см рт. ст.)). Каждый эксперимент повторяли 3 раза для обеспечения воспроизводимости данных.

По результатам газоразделения (табл. 2) было установлено уменьшение проницаемости мембраны Р84 при введении цеолитоподобного модификатора в полимерную матрицу. В то же время следует отметить, что идеальная селективность для смесей газов повышается для гибридных мембран. Также можно отметить весьма высокий прирост селективности при разделении смесей с азотом для мембраны Р84/(10 %) линтисит. Это может говорить о более высоких значениях коэффициентов растворимости углекислого газа и кислорода по сравнению с N<sub>2</sub> в случае гибридных мембран, что делает мембраны с цеолитоподобными модификаторами крайне перспективными для разделения азотсодержащих газовых смесей.

Таблица 2

Результаты газоразделительного эксперимента

| Мембрана     | Р, Баррер |                | Селективность<br>He/N <sub>2</sub> |
|--------------|-----------|----------------|------------------------------------|
|              | He        | N <sub>2</sub> |                                    |
| Р84          | 4,2       | 0,056          | 75                                 |
| Р84/натисит  | 3,5       | 0,038          | 92                                 |
| Р84/лентисит | 3,39      | 0,041          | 83                                 |

## Выводы

Проведены физико-химические исследования новых диффузионных гибридных мембран на основе сополиимида Р84, модифицированного добавками минералов линтисита и натисита. Показано, что включение цеолитоподобных модификаторов в полимерную матрицу приводит к значительному изменению структуры и поверхности мембран, однако не сопровождается образованием дефектов. На основе газоразделения были получены результаты, которые показывают перспективность внедрения цеолитоподобных титаносиликатных минералов для разделения азотсодержащих газовых смесей.

## Список источников

1. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology // Journal GEEJ. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. V. 7, № 2. P. 248–253.
2. Pandey P., Chauhan R.S. Membranes for gas separation // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26, № 6. P. 853–893.
3. Alentiev A. Y. et al. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92, № 6. P. RCR5083.
4. Chawla M. et al. Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation // Chem. Eng. Technol. 2020. V. 43, № 2. P. 184–199.
5. Jeon Y.-W., Lee D.-H. Gas Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Biogas) Separation: A Review // Environ. Eng. Sci. 2015. Vol. 3, № 2. P. 71–85.
6. Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L. T. S. A. Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives // Sci. J. Russ. gas Soc. 2024. V. 1, № 43.

## Reference

1. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. *Journal GEEJ. Dordrecht: Springer Netherlands*, 1991, V. 7, no. 2, pp. 248–253.
2. Pandey P., Chauhan R. S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, V. 26, no. 6, pp. 853–893.
3. Alentiev A. Y. et al. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, V. 92, no. 6, pp. RCR5083.
4. Chawla M. et al. Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation. *Chem. Eng. Technol.*, 2020, V. 43, no. 2, pp. 184–199.
5. Jeon Y.-W., Lee D.-H. Gas Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Biogas) Separation: A Review. *Environ. Eng. Sci.*, 2015, Vol. 3, no. 2, pp. 71–85.

6. Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L. T. S. A. Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives. *Sci. J. Russ. gas Soc.*, 2024, V. 1, no. 43.

***Информация об авторах***

**А. Ю. Пулялина** — кандидат химических наук, доцент;

**А. Е. Мухин** — магистр;

**Г. О. Калашникова** — кандидат химических наук, заведующий лабораторией синтеза и исследования минералоподобных функциональных материалов.

***Information about the authors***

**A. Yu. Pulyalina** — PhD (Chemistry), Researcher;

**A. E. Mukhin** — Master of Science;

**G. O. Kalashnikova** — PhD (Technology), Head of the Laboratory for the Synthesis and Research of Mineral-Like Functional Materials.

Статья поступила в редакцию 31.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.  
The article was submitted 31.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.