

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

ЕРЕМИН ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В
ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ
С ВНЕДРЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2020

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
НИЯУ МИФИ
Грехов Алексей Михайлович

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук, ФГБУ ОТКЗ Институт
Алентьев Александр Юрьевич нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН

доцент, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа
Ханукаева Дарья Юрьевна (НИУ) имени И.М. Губкина

доктор физико-математических наук, ФГБУ Институт физической
Кириш Василий Александрович химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «25» марта 2020 г. в 15 часов 00 минут
на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 федерального
государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
<http://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Автореферат разослан _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.01.02
доктор физ.-мат. наук


Руднев Игорь Анатольевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Внедрение наночастиц в различные материалы, в том числе полимеры – один из наиболее перспективных методов создания нанокompозитных материалов с новыми функциональными свойствами. Нанокompозитные материалы отличаются от обычных композитных материалов высоким отношением площади поверхности к объему усиливающей фазы. Данным исследованиям посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, в которых исследуются изменения прочностных и электромагнитных свойств, а также структурных и транспортных характеристик (проницаемость и селективность) нанокompозитных материалов с наночастицами. Одна из основных как прикладных, так и фундаментальных задач таких исследований - определение необходимых требований к характеристикам наночастиц и формируемым структурам в нанокompозитном материале для достижения максимального изменения целевых свойств нанокompозитных материалов при создании структур из внедренных наночастиц.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – один из наиболее перспективных для массового использования видов наночастиц, которые из-за уникального разнообразия геометрических, структурных и физических характеристик, позволяют получать композитные материалы с широким диапазоном изменений различных свойств от прочностных и электромагнитных до оптических. Существенный рост количества исследований свойств полимерных материалов с УНТ в последние годы наблюдается в области модификации мембранных полимерных материалов, что связано, как показали многочисленные экспериментальные исследования, с кардинальным изменением транспортных и селективных свойств для жидкостей и газов при добавлении малых количеств УНТ. Такой подход позволяет получать высокоэффективные мембраны для уникальных задач разделения и очистки газов и жидкостей в нефтехимии, медицине, пищевых производствах, переработке бытовых и промышленных отходов и т.д.

В настоящее время существует два основных подхода к описанию изменения свойств таких материалов. Первый - это

самосогласованные модели (например, модели Максвелла, Кан-Джонс-Наира и др.), в которых рассматривают влияние отдельных частиц на материал без учета кооперативных эффектов при взаимодействии между наночастицами. В основе второго подхода - теория перколяции (например, модели Шена, Крипатрика и др.), в которых учитывают взаимодействие наночастиц и рассматривают влияние на свойства материала связанных структур (кластеров) из наночастиц. Однако оба подхода не описывают всей совокупности существующих экспериментальных результатов. Особенно расхождение результатов моделирования наблюдается в области пороговых изменений прочностных и электромагнитных свойств композитных материалов. Также нет однозначного объяснения экспериментальных результатов в системах конечных размеров, когда размер матрицы сравним с размером внедренных наночастиц. Однако именно к таким системам относятся большинство мембранных композитных материалов, в которых характерный размер селективного слоя сравним с размером УНТ, и влияние размерных и поверхностных эффектов на объемные свойства материала становится ключевым.

В диссертации представлены результаты экспериментальных исследований транспортных свойств газов и жидкости через полимерные пленки с внедренными УНТ (гибридные мембраны) и численного моделирования «перколяционного» кластера в них с учетом размерных, поверхностных и физико-химических свойств наночастиц. Актуальность работы определяется решением как фундаментальной задачи описания свойств композитных материалов при формировании перколяционной структуры, так и прикладных вопросов, возникающих при исследовании массопереноса жидкостей и газов через неупорядоченные среды. Существующие модели не объясняют изменение проницаемости жидкостей и газов через гибридные мембраны в узком диапазоне концентраций УНТ, которое наблюдается в различных полимерных материалах с внедренными УНТ. В диссертации впервые предложена модель описания «перколяционного» кластера и проведено численное моделирование характеристик перколяционных структур из углеродных нанотрубок с учетом размеров матрицы и внедряемых частиц, межфазового взаимодействия, геометрических характеристик УНТ. Результаты данной модели позволили описать как известные литературные

данные, так и полученные в диссертации результаты экспериментальных исследований транспорта жидкостей и газов в созданных гибридных мембранах с перколяционной структурой. Результаты исследований могут быть использованы для разработки методики создания гибридных мембран с селективными слоем из нанокompозитного полимера с внедренными УНТ, которые имеют высокую эффективность для задач разделения жидкостей и газов мембранными методами.

Цели и задачи исследования

Целью диссертации является определение механизма изменения коэффициентов проницаемости жидкостей и газов в полимерах с внедренными углеродными нанотрубками.

Для достижения цели диссертации были решены следующие задачи:

1. Разработана методика и созданы образцы гибридных мембран из полимера с внедренными углеродными нанотрубками.

2. Разработан экспериментальный стенд для измерения проницаемости гибридных мембран с точностью $10^{-14} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа})$ для исследования порогового протекания жидкостей через полимеры с внедренными УНТ.

3. Исследовано изменение коэффициентов проницаемостей жидкости и газов через гибридные полимер/УНТ мембраны при изменении концентрации УНТ от 0 до 3% (масс.).

4. Рассчитана вероятность формирования и мощность «перколяционного» кластера из УНТ в системах конечного размера.

5. Описаны механизм изменения коэффициента проницаемости в гибридных мембранах полимер/УНТ и явление «перколяционного» перехода.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика синтеза гибридных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с концентрацией УНТ от 0 до 3% (масс.).

2. Методика и экспериментальный стенд для измерения порогового изменения проницаемости жидкостей через гибридные мембраны с внедренными наночастицами с точностью $10^{-14} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа})$ и давлением до 20 МПа.

3. Результаты исследования порогового изменения проницаемости этанола через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны с концентрацией УНТ от 0 до 3% (масс.).

4. Результаты исследования изменения коэффициентов проницаемости газов (O_2 , N_2 , CH_4 и C_3H_8) через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны с концентрацией УНТ от 0 до 3% (масс.).

5. Методика численного моделирования и программный пакет для расчетов вероятности формирования, мощности, количества частиц на поверхности пленки и оболочке «перколяционного» кластера, распределения кластеров по количеству частиц, объемной доли «перколяционного» кластера из наночастиц с аспектным числом от 1 до 1000 в 2D и 3D системах конечного размера.

6. Модель «перколяционной» проницаемости жидкостей и газов через гибридные мембраны полимер/УНТ.

Научная новизна

1. Впервые экспериментально исследовано изменение размеров агломератов УНТ и оптической плотности дисперсий углеродных нанотрубок в хлороформе (с концентрацией УНТ от 0.005 до 0.05%), с использованием методов спектрофотометрии и динамического рассеяния света (ДРС). Показано, что концентрация углеродных нанотрубок в растворителе – критический параметр, определяющий стабильность дисперсии УНТ/растворитель.

2. Впервые экспериментально определены условия формирования и получены образцы гибридных ПВТМС/УНТ мембран с концентрацией УНТ от 0 до 3%(масс.) и толщиной до 25 мкм. Разработан стенд и измерены величины сверхмалых потоков жидкостей через такие наноструктурные материалы.

3. Впервые экспериментально установлено пороговое изменения проницаемости жидкости (этанола) и различных газов (O_2 , N_2 , CH_4 и C_3H_8) через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны при достижении критической концентрации УНТ 0.8%(масс.).

4. Впервые описано пороговое изменения коэффициента проницаемости жидкостей и газов в гибридных мембранах полимер/УНТ как результат формирования «перколяционного» кластера из УНТ. В рамках разработанного подхода описаны транспортные свойства таких мембран.

5. Впервые проведено численное моделирование условий образования «перколяционного» кластера из модельных нанотрубок в

сплошной матрице конечных размеров. Показано критическое влияние геометрических параметров на условия образования «перколяционного» кластера в таких системах.

Теоретическая и практическая ценность

Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, могут быть использованы для прогнозирования и анализа транспортных характеристик гибридных полимерных мембран с внедренными УНТ. Апробированная методика синтеза гибридных мембран полимер/УНТ может быть использована для создания мембран с заданными структурными и транспортными характеристиками.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных физических методов анализа, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных и отсутствием противоречий с данными из литературных источников.

Апробация работы

Основные положения работы докладывались и обсуждались на 11 семинарах, совещаниях и конференциях: Всероссийская научная конференция с международным участием «МЕМБРАНЫ-2016» (г. Нижний Новгород, 2016); The 9th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS9, 2015), «Научная сессия МИФИ» (г. Москва, 2011, 2013, 2014, 2015); 17-я Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «Молодежь и наука» (г. Москва, 2014); Всероссийская научная конференция с международным участием «МЕМБРАНЫ-2013» (г. Москва, 2013); EuroMembrane Conference 2012 (г. Лондон, 2012); EMS SUMMERSCHOOL (г. Нанси, 2012); ICOM Network Young Membrains 13 (г. Энсхеде, 2011).

Личный вклад соискателя

Все выносимые на защиту результаты и положения диссертационной работы разработаны и получены автором лично, либо при его непосредственном участии, а именно: изготовление образцов гибридных мембран, создание экспериментального стенда для измерения проницаемости жидкостей через гибридные полимерные мембраны, измерения проницаемостей жидкости и газов, разработка методик расчета и написание программного пакета для определения характеристик «перколяционного» кластера из УНТ в гибридных мембранах, расчет проницаемости этанола и газов (O_2 ,

N_2 , CH_4 и C_3H_8) через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны, предложенный механизм изменения проницаемости газов и жидкостей через полимерные мембраны при изменении концентрации внедренных УНТ.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них в научных журналах, рекомендованных ВАК-3, в журналах реферативной базы «Scopus» - 13, в журналах реферативной базы «Web of Science» - 3.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 135 страницах, содержит 85 рисунков и список цитируемой литературы из 150 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность исследования проницаемости жидкостей и газов через полимеры с внедренными углеродными нанотрубками, сформулированы цели и задачи работы, обозначены основные положения, выносимые на защиту, изложены фундаментальная и прикладная значимость работы.

В Главе 1 приведен обзор публикаций по теме диссертационной работы, рассмотрены проблемы диспергирования углеродных нанотрубок и их внедрения в полимерные материалы, приведен анализ данных о свойствах различных полимеров при внедрении в их структуру наночастиц различной концентрации и формы. Рассмотрены современные модели массопереноса жидкостей и газов через полимеры с внедренными наночастицами. Сделаны следующие выводы:

1. Использование несферических наночастиц для создания гибридных мембран вызывает особый интерес, так как в мембранах из полимера с углеродными нанотрубками существенное изменение проницаемости и селективности полимеров наблюдается при концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) менее 5%.

2. В настоящий момент не определен механизм изменения проницаемости жидкостей и газов через гибридные мембраны полимер/УНТ, существующие аналитические модели не в состоянии объяснить пороговое изменение проницаемости жидкостей и газов

через гибридные мембраны полимер/УНТ в узком диапазоне концентраций УНТ.

В Главе 2 описаны разработанные методики получения стабильных коллоидных растворов УНТ/хлороформ и гибридных ПВТМС/УНТ мембран с контролируемой структурой агломератов УНТ. Описаны методики экспериментального исследования устойчивости растворов УНТ/хлороформ и проницаемости жидкости и газов через ПВТМС/УНТ гибридные мембраны.

В работе были использованы углеродные нанотрубки марки «Таунит», произведенные в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), по данным производителя – это протяженные цилиндрические частицы поликристаллического графита со средней длиной 2 мкм и внешним диаметром от 20 до 70 нм. Мембраны были изготовлены из стеклообразного полимера поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с молекулярной массой $10^5 - 10^6$ г/моль и проницаемостью по азоту 11 баррер, кислороду 44 баррер, метану 13 баррер, где $1 \text{ баррер} = 0.76 \cdot 10^{-15} \frac{\text{м}^3(\text{н.у.})}{\text{м}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{Па}}$.

Для диспергирования УНТ в хлороформе на их поверхность методом обработки смесью концентрированных кислот была привита карбоксильная группа (COOH), которая увеличивает их растворимость в органических растворителях. Нанотрубки были обработаны ультразвуком (УЗ ванна «Сапфир» частота 35 кГц, мощность излучателя 100 Вт) в концентрированной азотной кислоте (70%) при температуре 70°C в течение 6 часов. Методами ИК спектроскопии, низкотемпературной сорбции азота и гелиевой пикнометрии были измерены характеристики модифицированных УНТ и установлено, что проведенная обработка не изменяет плотность, удельную площадь поверхности и объем пор в пределах погрешности измерений.

Были определены характерные времена седиментации, агломерации и размер углеродных нанотрубок в растворах УНТ/хлороформ с концентрацией УНТ 0.1-0.005% (масс.) (спектрофотометр Nach Lange DR-5000 и лазерный анализатор динамического рассеивания излучения Nanotrac Ultra). Определена критическая концентрации нанотрубок в хлороформе (0.005% масс.), при превышении которой наблюдаются интенсивные агломерация и седиментация, и происходит выпадение в осадок агломератов

нанотрубок из раствора, так как в растворах с концентрацией УНТ 0.05% и 0.01%, оптическая плотность нелинейно уменьшается с 3.85 и 1.73 дней соответственно до 0.70 за 20 дней, средний размер агломератов УНТ увеличивается с 455 нм и 282 нм до 545 нм и 455 нм соответственно, а в растворе с концентрацией УНТ 0.005% оптическая плотность и средний размер в пределах погрешности в течение 20 дней не изменялись и были равны 0.75 и 242 нм соответственно (рисунок 1). Стабильные растворы с концентрацией менее 0.005%(масс.) были использованы для приготовления гибридных мембран ПВТМС/УНТ.

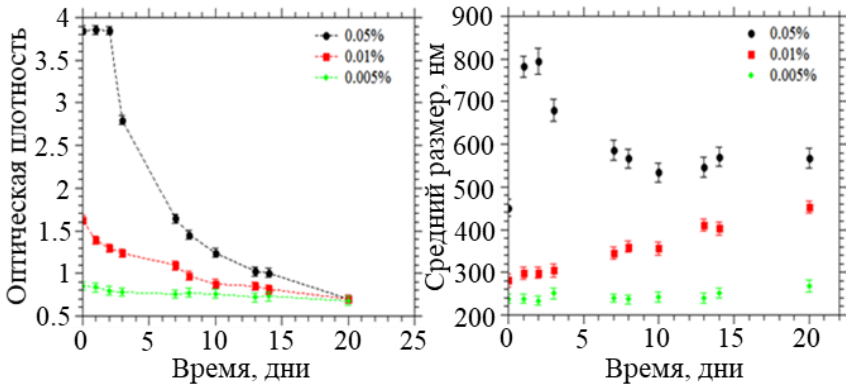


Рисунок 1 - Оптическая плотность раствора УНТ/хлороформ (слева) и средний размер УНТ в растворе УНТ/хлороформ от времени (справа)

Гибридные мембраны ПВТМС/УНТ были получены методом «смешения растворов»: 2% раствора ПВТМС в хлороформе и 0.005% раствора УНТ в хлороформе. Раствор ПВТМС/УНТ/хлороформ выливали на целлофановую подложку, расположенную на горизонтальной полированной стеклянной поверхности, удаление хлороформа проводили при комнатной температуре ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) в стационарных условиях. Для исследований были изготовлены гибридные мембраны ПВТМС/УНТ с концентрацией УНТ 0-3%(масс.) толщиной 25 мкм, концентрация УНТ контролировалась весами с точность 0.1 мг. Методом гелиевой пикнометрии определена плотность полученных образцов (рисунок 2).

Плотность образцов гибридных мембран ПВТМС/УНТ линейно меняется от концентрации УНТ, что подтверждает равномерное распределение УНТ по полимерной матрице и достижение рассчитанных концентраций УНТ в гибридных ПВТМС/УНТ мембранах после испарения растворителя из растворов УНТ/ПВТМС/Хлороформ.

Для измерения проницаемости жидкостей через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны был разработан и изготовлен стенд, в котором определение проницаемости мембран основано на динамическом методе.

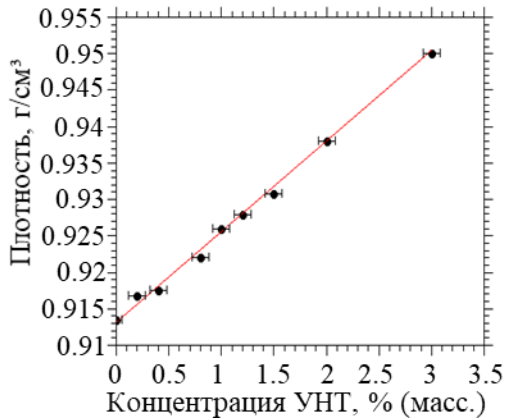


Рисунок 2 - Плотность гибридных ПВТМС/УНТ мембран от концентрации УНТ

В этом методе проницаемость жидкости через образец определяется измерением давления в жидкости над мембраной, которое уменьшается в результате протекания жидкости через образец. Данным методом проницаемость жидкостей через мембранные материалы может быть измерена с точностью до 10^{-14} м³/(с·м²·МПа) в диапазоне давлений от 1 до 20 МПа.

Стенд состоит из системы «нагружения» и камеры высокого давления (рисунок 3). Стальные плиты 1 и 2 соединены 4-мя балками 3. На верхней плите установлен прецизионный винтовой

домкрат 4, для точного позиционирования используется сервопривод с обратной связью. На нижней плите закреплён датчик силы 6.

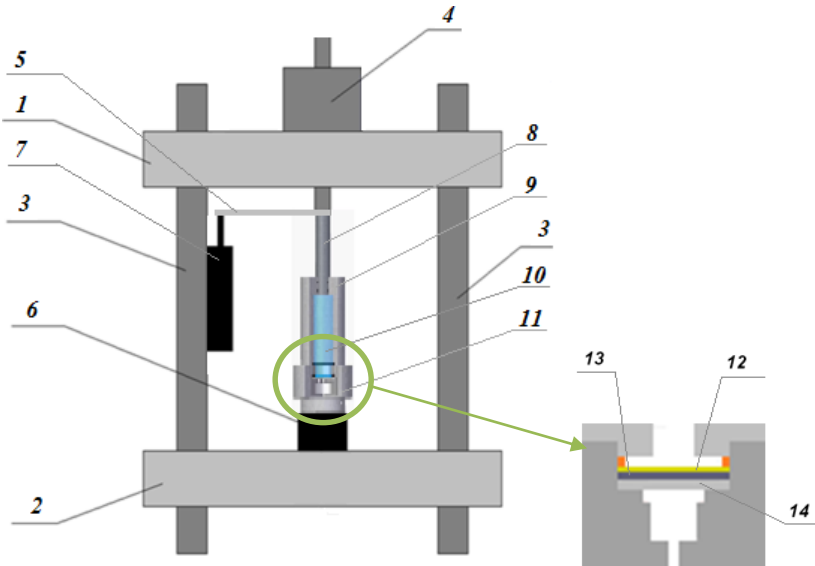


Рисунок 3 - Схема экспериментального стенда

1 – верхняя плита, 2 – нижняя плита, 3 – балка, 4 – винтовой домкрат, 5 – соединительная планка, 6 – датчик силы, 7 – датчик перемещения, 8 – шток, 9 – корпус камеры, 10 – объём камеры заполненный жидкостью, 11 – крышка камеры, 12 – мембрана на микропористой подложке, 13 – микропористая подложка, 14 – подложка с отверстиями диаметром 2 мм

Датчик перемещения 7 закреплён на балке 3 и связан с винтом домкрата 4 соединительной планкой 5. Управление домкратом и запись данных с датчиков происходит через блок управления, который состоит из АЦП, усилителя сигналов датчиков и компьютера. Мембрану 13 помещают в измерительную ячейку на подложку из микропористой нержавеющей стали 12 и подложку 14 с отверстиями диаметром 2 мм. Ячейку в сборе вставляют в корпус камеры высокого давления 9 и фиксируют крышкой 11. Весь объём камеры над мембраной 10 заполняют жидкостью и закрывают

штоком 8. Собранныю камеру устанавливают на датчик и с помощью домкрата 4 шток вводят в камеру.

Определение потока жидкости через мембрану в данном методе основано на том, что в замкнутом объёме V деформации сжатия жидкости на величину ΔV соответствует увеличение давления в жидкости на величину Δp :

$$\Delta p = - \frac{\Delta V}{\chi \cdot V}, \quad (1)$$

где $\chi = \chi(p)$ – сжимаемость жидкости при давлении. При вводе штока в камеру и уменьшении объёма жидкости над мембраной происходит увеличение давления на величину Δp . Если жидкость протекает через мембрану, и объём жидкости над мембраной уменьшается, тогда уменьшаются деформация жидкости и давление над мембраной (рисунок 4). Таким образом, измерив зависимость уменьшения давления от времени, можно определить соответствующий объём жидкости, протекшей через мембрану, и рассчитать проницаемость мембраны.

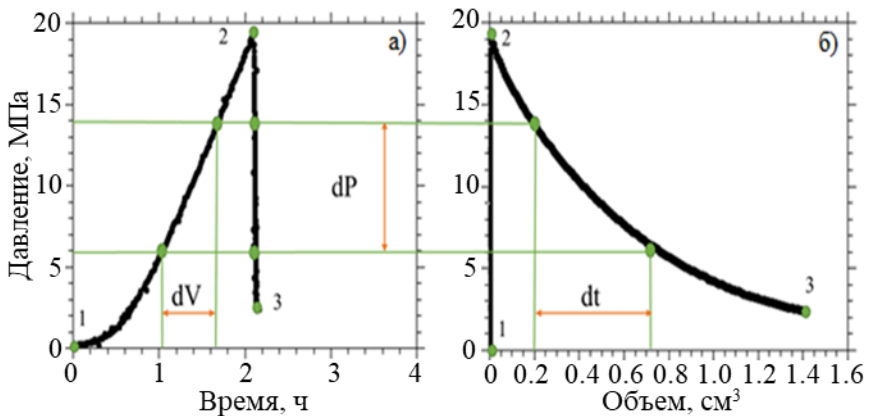


Рисунок 4 - Экспериментальные зависимости давления в жидкости над мембраной от времени а) и от объема б)

Участок 1-2 (рисунок 4а) соответствует вводу штока в камеру, что приводит к уменьшению объёма камеры над мембраной и сжатию жидкости. В точке 2 шток фиксируют, поэтому на

участке 2-3 объём камеры над мембраной не изменяется, и уменьшение давления на этом участке связано только с уменьшением объёма жидкости над мембраной из-за протекания через мембрану. На участке 2-3 (рисунок 4б) уменьшение давления от p до $p-dp$ за время $dt(p, dp) = t(p) - t(p - dp)$ соответствует изменению объёма жидкости над мембраной на величину $dV(p, dp) = V(p) - V(p - dp)$. Поток жидкости через мембрану при среднем давлении $\bar{p} = p + \frac{dp}{2}$ равен:

$$J(\bar{p}) = \frac{dV(p, dp)}{dt(p, dp)} \quad (2)$$

и коэффициент проницаемости мембраны можно рассчитать:

$$K(\bar{p}) = \frac{J(\bar{p})}{\bar{p}} \cdot \frac{h}{S} = \frac{dV(p, dp)}{dt(p, dp)} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{h}{S}, \quad (3)$$

где \bar{p} - среднее давление за данный интервал времени, h и S – толщина и площадь мембраны.

Для верификации разработанного метода были проведены измерения проницаемости этанола через полидиметилсилоксан (ПДМС) в институте нефтехимического синтеза (ИНХС) стандартным весовым методом и на разработанном стенде, в первом случае площадь поверхности мембраны была равна 30 см^2 , толщина 25 мкм , время эксперимента составило более 100 часов, измеренный коэффициент проницаемости равен $(3.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м} / (\text{ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа})$, во втором случае площадь поверхности мембраны была равна 3.46 см^2 , толщина 25 мкм , время измерения составило менее 20 минут, измеренный коэффициент проницаемости равен $(3.327 \pm 0.002) \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м} / (\text{ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа})$. Измеренные коэффициенты проницаемости совпадают в пределах погрешности.

Разработанный экспериментальный стенд для определения проницаемости растворителей через полимерные мембранные материалы позволяет исследовать проницаемость с более высокой точностью, чем известными методами, в широком диапазоне

давлений от 1 до 20 МПа и температур от 20 до 100°C, которая определяется коэффициентом сжимаемости жидкости. Контроль деформаций жидкости над мембраной, на котором основан данный метод, позволяет существенно увеличить чувствительность и уменьшить время измерений. Экспериментальный стенд позволяет определять диффузионные и конвективные потоки жидкостей через полимерные мембранные материалы.

Проницаемость этанола через образцы ПВТМС/УНТ мембраны была измерена при температуре 25°C и давлении 17 МПа. Как видно из рисунка 5, при концентрациях УНТ от 0 до 0.4% (масс.) в пределах погрешности измерений этанол не протекает через гибридные ПВТМС/УНТ мембраны. Однако, при концентрациях УНТ от 0.8 до 1.2 % (масс.) появляется поток этанола, коэффициент проницаемости нелинейно возрастает и достигает значения $0.03 \cdot 10^{-5}$ кг·м/(МПа·ч·м²). При концентрации УНТ от 1.2 до 3%(масс.) проницаемость этанола не изменяется в пределах погрешности.

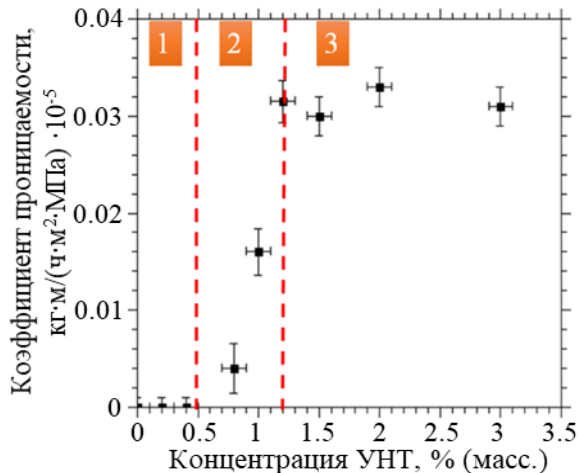


Рисунок 5 - Коэффициент проницаемости этанола через ПВТМС/УНТ от концентрации УНТ

Полученные результаты подтверждают предположения о пороговом изменении проницаемости гибридных мембран с УНТ, что может быть связано с образованием «перколяционного» кластера из внедренных углеродных нанотрубок, поток через который существенно превосходит поток через полимер.

Проницаемость через гибридные мембраны тестовых газов (азота, кислорода, метана и пропана) были измерены в лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН им. А.В. Топчиева барометрическим методом при избыточном давлении 0.4 МПа при температуре 25°C. Установлено, что для исследованных газов коэффициент проницаемости нелинейно увеличивается при увеличении концентрации УНТ. В узкой области концентраций углеродных нанотрубок в полимере 0.8-1.2% наблюдается увеличение проницаемости по сравнению с проницаемостью исходного полимера ПВТМС (рисунок 6).

При концентрациях нанотрубок от 1.2% до 3% проницаемость таких гибридных мембран остается постоянной. Как видно из рисунка 6 коэффициент проницаемости увеличивается для азота в 5 раз, для кислорода в 2 раза, для метана в 5 раз и для пропана в 16 раз.

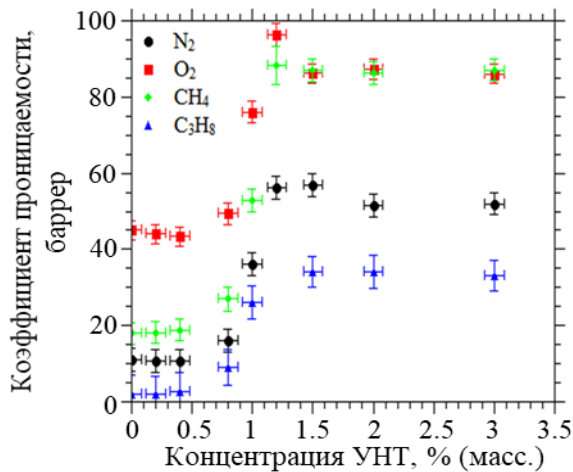


Рисунок 6 - Коэффициент проницаемости газов через ПВТМС/УНТ от концентрации УНТ

По стандартной методике можно рассчитать идеальную селективность для исследованных газов, как отношение коэффициентов проницаемости газов. Для всех исследованных газов идеальная селективность не равна 1, для пар газов кислород/азот и азот/пропан она уменьшилась с 4.1 до 1.7 и с 5.5 до 1.6 соответственно, а для пары метан/азот в пределах погрешности не изменилась и осталась равной 1.6.

Глава 3 посвящена описанию методики численного моделирования и программного пакета для расчетов вероятности формирования, мощности, количества частиц на поверхности пленки, распределения кластеров по количеству частиц, объемной доли «перколяционного» кластера из наночастиц с аспектным числом от 1 до 1000 в 2D и 3D системах конечного размера, анализу результатов численного моделирования, обсуждению полученных экспериментальных результатов и их сравнению с результатами численного моделирования.

Для определения объемной доли, вероятности формирования, количества УНТ в «перколяционном» кластере в полимере был разработан программный пакет, в котором матрицу заданного конечного размера заполняют УНТ с заданным распределением по размерам. Программный пакет позволяет определять условия формирования «перколяционного» кластера, его свойства для частиц разной геометрической формы, учитывая их функцию распределения по размерам. Для определения координат и ориентации использован генератор псевдослучайных чисел (вихрь «Мерсенна»), для определения принадлежности УНТ к «перколяционному» кластеру использован модифицированный «волновой» алгоритм. УНТ были моделированы сфероцилиндром. Для каждой концентрации УНТ было проведено 10^3 итераций моделирования. Отличие от известных результатов численного моделирования «перколяционного» кластера заключается в том, что свойства «перколяционного» кластера определяются в изотропных и анизотропных системах конечного размера для сфероцилиндров с аспектным числом от 50 до 133.

Были рассчитаны критическая концентрация УНТ образования «перколяционного» кластера, распределение по размерам кластеров УНТ в мембране, объёмные характеристики «перколяционного» кластера. Установлено, что диапазон концентраций, в котором

возможно эффективное изменение проницаемости гибридных мембран с УНТ, зависит от геометрии частиц и полимерной матрицы, агломерации наночастиц и взаимодействия УНТ с полимером. При концентрациях УНТ больше «перколяционной» из-за агломерации и уменьшения объемной доли «перколяционного» кластера эффект увеличения коэффициента проницаемости от внедрения УНТ в полимер уменьшается.

По полученным экспериментальным данным установлено, что для исследованных гибридных ПВТМС/УНТ мембран изменение коэффициента проницаемости этанола и газопроницаемости, наблюдаемые при достижении определенной пороговой концентрации, может быть связано с образованием «перколяционного» кластера из УНТ при концентрации от 0.4 до 0.8% (масс.). При концентрации нанотрубок более 1.2% происходит увеличение размера «перколяционного» кластера, и увеличение потока газов и коэффициента проницаемости этанола через ПВТМС/УНТ мембраны. Для численного моделирования были сделаны следующие предположения: при критической концентрации нанотрубок в мембране образуется «перколяционный» кластер; при взаимодействии полимера с УНТ происходит модификация полимера, и изменение проницаемости слоя полимера около нанотрубок; в мембране существует два потока: по полимеру и «перколяционному» кластеру из УНТ; УНТ, которые не входят в «перколяционный» кластер, не учитываются. Проницаемость таких гибридных мембран может быть рассчитана как:

$$K_{МММ} = K_{к\text{л}} \cdot C_{к\text{л}} + K_{\text{ПВТМС}} \cdot (1 - C_{к\text{л}}), \quad (4)$$

где $C_{к\text{л}}$ – объемная доля «перколяционного» кластера, $K_{к\text{л}}$ – коэффициент проницаемости «перколяционного» кластера, $K_{\text{ПВТМС}}$ – коэффициент проницаемости ПВТМС.

Были рассчитаны параметры «перколяционного» кластера из УНТ в ПВТМС, и описаны экспериментальные данные по проницаемости исследованных гибридных ПВТМС/УНТ мембран (рисунок 7). Средний внешний диаметр УНТ был равен 50 нм, средняя длина УНТ 2 мкм, толщина межфазового слоя 0.1 мкм. Значения проницаемости при концентрации нанотрубок более 1.2% описаны с учетом агломерации УНТ. Средний диаметр внедренных агломератов углеродных нанотрубок увеличивается, объемная доля «перколяционного» кластера уменьшается, и коэффициент

проницаемости газов по «перколяционному» кластеру в пределах погрешности не изменяется (таблица 1).

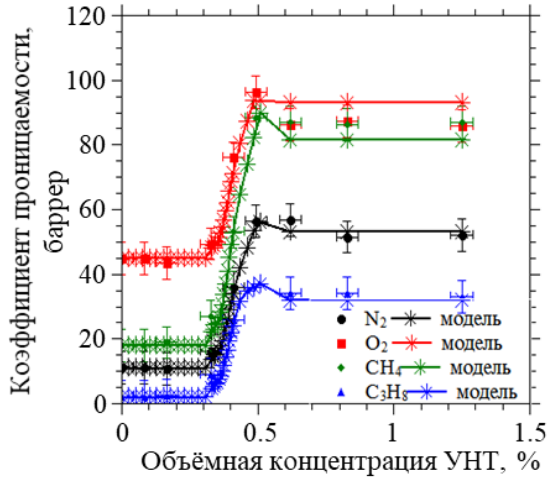


Рисунок 7 - Коэффициент проницаемости газов через ПВТМС/УНТ от концентрации УНТ

Таблица 1 - Экспериментальный и рассчитанный коэффициенты проницаемости газов

Газ	$K_{\text{ПВТМС}}$, баррер	$K_{\text{расч}}$ («перколяционного» кластера), баррер
N ₂	11	429
O ₂	44	507
CH ₄	18	702
C ₃ H ₈	2	335

Оценка вычисленных коэффициентов проницаемости газов в гибридных мембранах показала, что коэффициент диффузии по «перколяционному» кластеру меньше на 4 порядка, чем коэффициент кнудсеновской диффузии для исследованных газов (таблица 2) и совпадает по порядку величины с коэффициентами диффузии газов по поверхности УНТ, рассчитанных методом молекулярной динамики и опубликованных в литературных данных.

Таблица 2- Коэффициент кнудсеновской диффузии для исследованных газов

Газ	$K_{\text{ПВТМС}}$, баррер	$K_{\text{кластера}}$ из УНТ, баррер	$D_{\text{ПВТМС}}$, м ² /сек	$D_{\text{кластера}}$ из УНТ, м ² /сек	$D_{\text{Кнудсена}}$, м ² /сек
N ₂	11	429	$3.8 \cdot 10^{-11}$	$1.52 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-6}$
O ₂	44	507	$7.6 \cdot 10^{-11}$	$8.8 \cdot 10^{-10}$	$\sim 10^{-6}$
CH ₄	18	702	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$\sim 10^{-6}$
C ₃ H ₈	2	335	$7.8 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-6}$

По проведенным оценкам установлено, что полученные в результате расчетов значения коэффициентов проницаемости «перколяционного» кластера из УНТ коррелируют с коэффициентами диффузии по поверхности УНТ.

В **заклучении** приведены основные выводы по результатам диссертационной работы.

1. Разработана методика получения стабильных дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ) в растворителе (хлороформ) с концентрациями УНТ от 0.005 до 0.05% (масс.) размерами (от 50 до 1000 нм) и методика приготовления нанокомпозитных пленок ПВТМС/УНТ толщиной от 20 до 30 мкм с концентрацией УНТ до 3% (масс.).
2. Измерены проницаемости газов (O_2 , N_2 , CH_4 и C_3H_8) через образцы нанокомпозитных пленок ПВТМС/УНТ и определены концентрации УНТ, при которых происходит пороговое изменение проницаемости данных материалов в 2 -10 раз: N_2 от 11 до 57, O_2 от 45 до 96, для CH_4 от 18 до 88, C_3H_8 от 2 до 34 баррер.
3. Разработан экспериментальный стенд и методика измерения сверхмалых потоков жидкости через наноструктурированные мембраны. В исследованных образцах установлено пороговое изменение проницаемости жидкости через мембрану при достижении критической концентрации УНТ - при концентрации УНТ от 0.8% до 1.2% коэффициент проницаемости увеличивается более чем в 8 раз.
4. Разработана модель транспорта жидкостей и газов в наноструктурированной пленке полимер/УНТ, как перенос через область, сформированную около «перколяционного» кластера при взаимодействии полимера с поверхностью УНТ. Показано, что наблюдаемые пороговые эффекты в таких материалах, определяются геометрическими характеристиками кластеров из УНТ и матрицы полимера. Описаны наблюдаемые пороговые изменения проницаемости этанола и газов, в том числе O_2 , N_2 , CH_4 и C_3H_8 , через нанокомпозитные пленки ПВТМС/УНТ и определены транспортные характеристики «перколяционного» кластера из УНТ в ПВТМС
5. Для промышленного полимера ПВТМС показано, что создание полимеров с внедренными УНТ может позволить создать композитную мембрану с селективным слоем из

УНТ/полимер, которая может быть использована в промышленности для эффективного решения разделительных задач за счет существенного увеличения производительности мембран при незначительном изменении селективных свойств.

Публикации автора по теме диссертации

1. Грехов А.М., Еремин Ю.С., Дибров Г.А., Волков В.В. Перколяционный механизм проницаемости гибридных мембран из поливинилтриметилсилана с внедренными углеродными нанотрубками // Мембраны и мембранные технологии, Т. 3, № 3, 2013. С. 168-174.
2. Grekhov A.M., Eremin Y.S. On the threshold concentration of sticks providing formation of a percolating cluster in mixed matrix membranes // Journal of Membrane Science, Vol. 485, 2015. pp. 42-47.
3. Грехов А.М., Еремин Ю.С. Влияние концентрации углеродных нанотрубок в хлороформе на кинетику их агломерации и седиментации // Российские нанотехнологии, Т. 10, № 7-8, 2015. С. 15-20.
4. Еремин Ю.С., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Волков А.В. Экспресс-измерение проницаемости растворителей через нанопористые мембранные материалы и барьерные пленки методом регистрации динамического уменьшения давления // Измерительная техника, № 10, 2016. С. 30-35.
5. Eremin Y.S., Grekhov A.M. Calculation of percolating clusters characteristics in mixed matrix membrane with CNT // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 37-41.
6. Eremin Y.S., Bakhtin D., Grekhov A.M., Volkov V.V. Gas permeability of PVTMS/CNT mixed matrix membranes // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 166-170.
7. Eremin Y.S., Grekhov A.M., Kolesnikova A.A. Time-stability dispersion of carbon nanotubes in chloroform // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 51-55.
8. Grekhov A.M., Eremin Y.S., Kolesnikova A.A. Agglomeration and sedimentation of MWCNTS in chloroform // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 56-61.
9. Likhomanova P.A., Tronin I.V., Grekhov A.M., Eremin Y.S. Modeling of particle diffusion in heterogeneous structure near to the percolation threshold // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 42-46.
10. Likhomanova P.A., Eremin Y.S., Tronin I.V., Grekhov A.M. Numerical simulation of the percolation cluster of carbon nanotubes in membranes // Physics Procedia, Vol. 72, 2015. pp. 47-50.
11. Belogorlov A.A., Grekhov A.M., Eremin Y.S., Pastukhova E.V., Yushkin A.A., Volkov A.V. Critical parameters of hydrodynamic flow of

alcohols through the dense PTMSP/PVTMS membranes procedia engineering // Procedia Engineering, Vol. 44, 2012. P. 1196.

12. Grekhov A.M., Belogorlov A.A., Eremin Y.S., Pastukhova E.V., Yushkin A.A., Volkov A.V. Effect of temperature on the transport of solvents through PTMSP under ultra-high pressures // Journal of Physics: Conference Series, Vol. 751, No. 1, 2016.

13. Grekhov A.M., Eremin Y.S., Bakhtin D., Volkov V.V. Effect of agglomeration of carbon nanotubes on gas permeability of PVTMS/CNT mixed matrix membranes // Journal of Physics: Conference Series, Vol. 751, 2016.

14. Eremin Y.S., Bakhtin D., Pavlov S.V., Grekhov A.M. Effect of carbon nanotubes on a gases permeability of polymer PMMA // Journal of Physics: Conference Series 2018 Vol. 1099, 2018