

На правах рукописи



СМИРНОВА Наталья Николаевна

**ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
С ПОЛИКАТИОНАМИ,
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иваново 2015

Работа выполнена на кафедре химии института прикладной математики и информатики, био- и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ФГБОУ ВПО «ВлГУ»), г. Владимир

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

доктор химических наук,
профессор

доктор химических наук,
доцент

Волков Владимир Васильевич

ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН», заведующий лабораторией полимерных мембран

Зубов Виталий Павлович

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова», профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева факультета биотехнологии и органического синтеза, ФГБУН «Институт биоорганической химии им. академиком М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН», заведующий лабораторией полимеров для биологии

Исламова Регина Маратовна

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры физической органической химии института химии

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»

Защита состоится «___» _____ 2015 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.03 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

Тел./факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»: <http://www.isuct.ru>.

Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на сайте ВАК и сайте ИГХТУ.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 года

Ученый секретарь совета
Д 212.063.03
д.т.н., профессор
e-mail: sharnina@isuct.ru



Шарнина Любовь Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Мембраны являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения, без которой невозможно развитие науки, базовых и высокотехнологичных секторов экономики, а также эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии [1].

Все усложняющиеся практические задачи инициируют создание новых высокоэффективных мембран. Разработка мембранных систем на стыке биохимии и химии высокомолекулярных соединений определяет интерес к интерполиэлектролитным комплексам (ИПЭК). Притягательность ИПЭК в значительной степени связана со способностью к изменению состава, структуры и свойств в зависимости от условий проведения интерполимерных реакций (ИПР), что позволяет относить их к «умным» полимерным системам.

Несмотря на большое количество работ, посвященных как рассмотрению принципиальной возможности использования ИПЭК в мембранных процессах, так и изучению влияния на массообменные характеристики синтезированных материалов целого ряда факторов, связанных с природой полиэлектролитов и условиями проведения соответствующих ИПР, до настоящего времени отсутствуют систематические исследования влияния вклада эффектов химического строения полиэлектролитов и специфических особенностей, привнесенных интерполиэлектролитным комплексообразованием, в разделительные и транспортные свойства ИПЭК как мембранных материалов.

В этом аспекте становится очевидной актуальность разработки на основе детального изучения ИПР, протекающих в растворах полиэлектролитов, отличающихся химическим строением и структурной организацией, высокоэффективных мембран с регулируемыми массообменными характеристиками и исследование механизмов, реализуемых с их участием в различных разделительных процессах.

В разное время работа была поддержана грантами РФФИ №№ 94-03-09605, 07-03-00828-а, 07-08-00602-а, часть исследований выполнялась в рамках научно-технической программы Республики Беларусь 71.08р «Разработать и внедрить технологические процессы изготовления мембран, мембранные процессы разделения жидких смесей в пищевой, медицинской и других отраслях промышленности, обеспечивающие интенсификацию производства, комплексную переработку сырья, экономию материальных и энергетических ресурсов, уменьшение загрязнения окружающей среды».

Целью работы являлось исследование влияния химического строения функционализированных полифениленфталамидов, природы их ионогенных групп и плотности заряда вдоль макромолекулярной цепи на состояние равновесия ИПР с поликатионами, состав образующихся ИПЭК, структуру и свойства получаемых на их основе материалов, используемых в качестве барьерных слоев газоразделительных, первапорационных и ультрафильтрационных мембран.

В рамках диссертационной работы решались следующие **основные задачи:**

- Изучение закономерностей ИПР с участием функционализированных полифениленфталамидов в водных и органических средах.
- Оценка характера структурообразовательных процессов в растворах ИПЭК и выявление влияющих на него факторов.
- Исследование структуры, механических, диффузионных и сорбционных свойств пленочных материалов на основе ИПЭК.
- Выявление взаимосвязи особенностей ИПР с участием функционализированных полифениленфталамидов в растворах и свойств полученных материалов.
- Изучение транспортных и разделительных свойств ИПЭК в процессах газоразделения, первапорации и ультрафильтрации.

- Установление механизмов разделения, реализуемых в мембранах из ИПЭК.
- Определение возможности регулирования свойств ИПЭК и разработка оптимальных полимерных композиций для высокоэффективных мембран.

Научная новизна

- Впервые выполнены комплексные систематические исследования реакций интерполиэлектrolитного взаимодействия с участием гомополимеров сульфатсодержащих ароматических полиамидов различного строения и их сополимеров в водных, органических и смешанных растворителях и выявлены термодинамические и кинетические особенности таких реакций, обусловленные химическим строением полимеров, конформацией и способностью к ассоциации их макромолекул, доступностью и ионизационным равновесием ионогенных групп.
- Установлены закономерности влияния химического строения сульфатсодержащих ароматических полиамидов, состава ИПЭК и степени превращения в ИПР на структуру, механические, сорбционные и диффузионные свойства пленочных материалов, открывающие возможность целенаправленного формирования канальных наноструктур для трансмембранного переноса молекул.
- Сформулированы принципы конструирования высокопроницаемых высокоселективных мембран на основе ИПЭК с регулируемыми разделительными и транспортными характеристиками для процессов газоразделения, первапорации и ультрафильтрации.
- Предложен механизм облегченного переноса диоксида углерода в комплексных мембранах, учитывающий влияние природы полимерных электролитов и условий проведения ИПР на их газопроницаемость.
- В развитие концепции формирования в бисульфатсодержащих ароматических полиамидах отдельных путей транспорта воды и органических молекул разработаны научные основы создания полимерных композиций из ИПЭК для селективных слоев мембран, работающих в условиях гидрофильной первапорации.
- Установлена роль кулоновских сил и неэлектростатических взаимодействий в механизме разделения, реализуемом при ультрафильтрации растворов белка через мембраны на основе сополиамидов и включающих их ИПЭК, что позволяет прогнозировать массообменные характеристики мембран в различных разделительных процессах.
- Научные результаты, представленные в работе, вносят существенный вклад в развитие теоретических представлений о роли эффектов химического строения полиэлектролитов и специфических особенностей, привнесенных интерполиэлектrolитным комплексообразованием с их участием, в разделительные и транспортные свойства ИПЭК как мембранных материалов, что открывает возможность их широкого применения в мембранной технологии.

Теоретическая и практическая значимость

- Выявлены теоретические экспериментальные закономерности получения материалов на основе ИПЭК с участием функционализированных полифениленфталамидов, являющиеся базой для дальнейшего углубления и развития материаловедения, практики применения жесткоцепных полиэлектролитов.
- Разработаны полимерные композиции и получены пленочные мембраны на основе сульфатсодержащих ароматических полиамидов для выделения углекислого газа с проницаемостью по диоксиду углерода до $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ и селективностью $\sim 1.1 \cdot 10^2$ (разделяемая смесь CO_2/N_2).
- Разработаны полимерные композиции, получены пленочные и композитные мембраны с селективным слоем, включающим сульфатсодержащие ароматические полиамиды, для перва-

порационного разделения водно-спиртовых смесей с проницаемостью по пермеату $\sim 1.6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ при значении фактора разделения $\sim 2.0 \cdot 10^4$ (разделяемая смесь изопропанол-вода).

- Результаты исследований положены в основу технологического регламента производства композитных мембран с селективным слоем из ИПЭК для гидрофильной первапорации. Проведенные ресурсные испытания показали их высокую эффективность и стабильность реализуемых разделительных характеристик. Мембраны были использованы при изготовлении кассетных модулей для установок дегидратации органических растворителей.
- Изготовлены опытные партии ультрафильтрационных мембран на основе сульфатсодержащих ароматических сополиамидов в количестве $\sim 1000 \text{ м}^2$. При величине номинального молекулярно-массового предела 30 – 40 кДа синтезированные мембраны характеризуются проницаемостью, превышающий уровень выпускаемых коммерческих образцов из ацетатов целлюлозы и полисульфонамидов в 1.3 – 1.4 раза. Мембраны были использованы в установках ультрафильтрации для очистки природных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

Достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования с соответствующей обработкой экспериментальных данных, проверкой выявленных закономерностей на различных объектах, при реализации разработок в экспериментальных и опытно-промышленных условиях, а также широкой **апробацией** результатов работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзной конференции «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах» (Ленинград 1990 г.), IV Всесоюзной конференции «Водорастворимые полимеры и их применение» (Иркутск 1991 г.), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик-1995, 2007, 2008, 2009» (Йошкар-Ола 1995, 2007, 2008, 2009 г.г.), Международной конференции «Фундаментальные проблемы науки о полимерах» к 90-летию Е.А. Каргина (Москва 1997 г.), Всероссийской конференции «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства» к 90-летию В.В. Коршака (Москва 1999 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Мембраны-98, 2001, 2004, 2007, 2010, 2013» (Москва, Владимир 1998, 2001, 2004, 2007, 2010, 2013 г.г.), IV Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург 2007 г.), Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar 2008, 2009, 2010, 2011 г.г.), IX Международной конференции «Fundamental problems of solid state ionics» (Черноголовка 2008 г.), XIV и XV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии НХТ-2012, 2014» (Тула 2012 г., Москва 2014 г.), III Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2014 г.), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск 2015 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

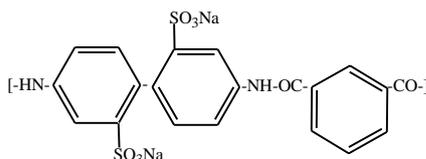
- Термодинамические и кинетические особенности реакций интерполиэлектrolитного взаимодействия с участием гомополимеров сульфатсодержащих ароматических полиамидов различного строения и их сополимеров в водных, органических и смешанных растворителях. Закономерности влияния различных факторов (температуры раствора, его *pH* и ионной силы) на состояние равновесия в ИПР. Сравнительный анализ структурообразовательных процессов в интерполиэлектrolитных системах, включающих сульфатсодержащие ароматические полиамиды различного химического строения.
- Влияние химического строения сульфатсодержащих ароматических полиамидов, состава ИПЭК и степени превращения в ИПР на структуру, механические, сорбционные и диффузионные свойства пленочных образцов. Методы направленного изменения свойств материалов из ИПЭК.

- Физико-химические закономерности создания высокопроницаемых высокоселективных мембран из ИПЭК с регулируемыми разделительными и транспортными характеристиками для процессов газоразделения, первапорации и ультрафильтрации.
- Механизм газоразделения, реализуемый в мембранах на основе ИПЭК бисульфатсодержащих ароматических полиамидов. Основные факторы, определяющие их массообменные характеристики.
- Концепция влияния химического строения бисульфатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов на формирование в ИПЭК путей трансмембранного переноса молекул. Основные факторы, определяющие массообменные свойства селективных слоев мембран из ИПЭК, работающих в условиях гидрофильной первапорации.
- Обоснование роли кулоновских сил и неэлектростатических взаимодействий в механизме разделения, реализуемом при ультрафильтрации растворов белка через мембраны на основе сополиамидов и включающих их ИПЭК. Сравнительный анализ методов направленного изменения разделительных и транспортных характеристик синтезированных материалов.

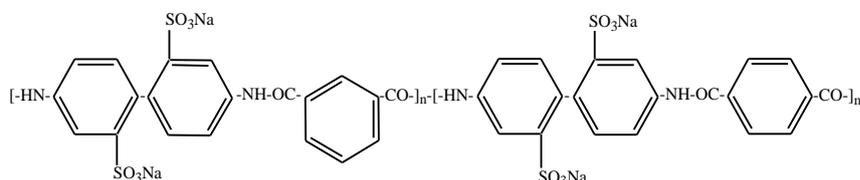
Объекты исследования

Основными компонентами в рассматриваемых интерполиэлектролитных системах являлись функционализированные полифениленфталамиды (ОАО «Полимерсинтез» Россия).

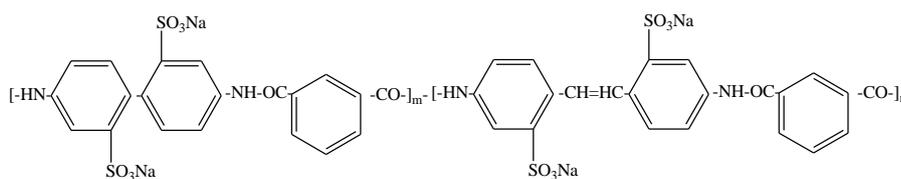
Бисульфатсодержащие ароматические поли- и сополиамиды растворимы в воде: поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамид (ПСА-1)



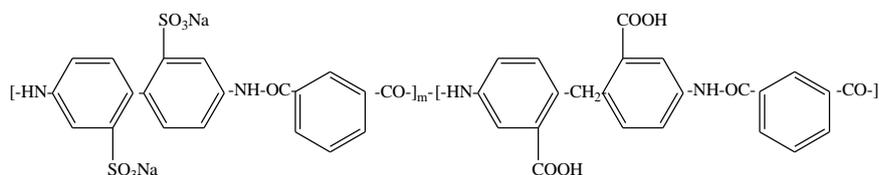
сополимеры изо- и терефталамида (СПСА) следующих структур



$n = m = 50$ мол. %
(СПСА-3)

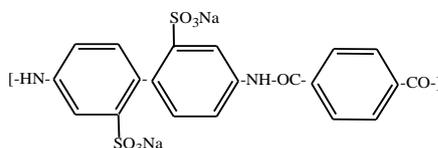


$n = 10; m = 90$ мол. %
(СПСА-4 (10:90))
 $n = 22; m = 78$ мол. %
(СПСА-4 (22:78))
 $n = 40; m = 60$ мол. %
(СПСА-4 (40:60))



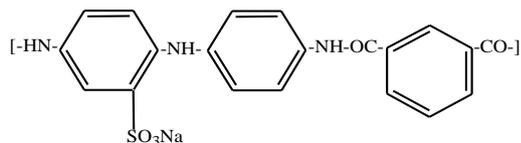
$n = 7; m = 93$ мол. %
(СПСА-5 (7:93))
 $n = 15; m = 84$ мол. %
(СПСА-5 (15:85))
 $n = 42; m = 58$ мол. %
(СПСА-5 (42:58))

и поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифенилентерефталамид (ПСА-2)

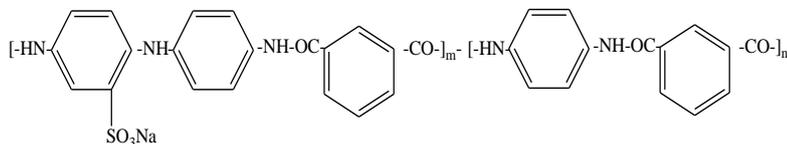


Моносульфатсодержащие ароматические поли- и сополиамиды растворимы в амидных растворителях:

поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламиноизофталамид (ПСА(А)-1)

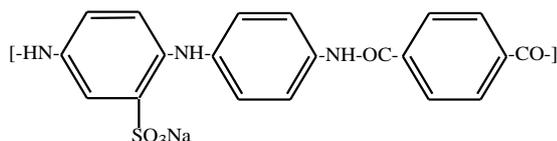


сополимер изофталамида (СПСА(А))



$m = 1; n = 99$ мол. % (СПСА(А) (1:99))
 $m = 3; n = 97$ мол. % (СПСА(А) (3:97))
 $m = 5; n = 95$ мол. % (СПСА(А) (5:95))
 $m = 10; n = 90$ мол. % (СПСА(А) (10:90))
 $m = 20; n = 80$ мол. % (СПСА(А) (20:80))
 $m = 50; n = 50$ мол. % (СПСА(А) (50:50))

и поли-4,4'-(2-сульфонат натрия)-дифениламинтеререфталамид (ПСА(А)-2)



В качестве полиоснований использовали азотсодержащие полимеры и сополимеры: полиэтиленимин (ПЭИ) (*Serva* Германия), полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ОАО «Каустик» Россия), поли-*N*-(2-аминоэтилакриламид) (ПАЭАА) (ИФОХ НАН Беларуси), поли-(2-винил-2-имидазолин) (ПВИ) (ИФОХ НАН Беларуси), поли-*N*-(3-диметиламино)акриламид (ПДМААА) (ИФОХ НАН Беларуси), поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ) (ОАО «Каустик» Россия), сополимеры акрилонитрила с *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлоридом (ПАН/ДМДААХ) (ОАО «Каустик» Россия) и с *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилатом (ПАН/ДЭАЭМА) (ОАО НИИ «Ярсинтез» Россия).

Методологическую основу диссертационного исследования составили теоретические и экспериментальные работы, посвященные вопросам комплексообразования между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами.

С учетом характера решаемых задач и особенностей рассматриваемых объектов были выбраны следующие **методы**

- *анализа полимеров*: потенциометрическое титрование (определение концевых групп в полиамидах и исследование ионизационного равновесия их сульфокислотных групп; определение первичных, вторичных и третичных групп в полиоснованиях и pK_a полиаминов), количественный химический микроанализ с применением методов спектрофотометрии, потенциометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии (определение хлора, серы, общего азота, натрия);
- *исследования растворов индивидуальных полиэлектролитов и ИПЭК*: вискозиметрия, калориметрия, ЯМР¹³C, потенциометрия, турбидиметрия, кондуктометрия, динамическое светорассеяние;
- *структурных, механических, физико-химических и сорбционных исследований пленочных образцов*: рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, деформационно-прочностные испытания, ИК -спектроскопия, электрохимические исследования, ПМР (определение диффузионных характеристик образцов), гравиметрия и спектрофотометрия в видимой области (изучение сорбционных свойств материалов);
- *исследования структуры, морфологии поверхности, электроповерхностных, сорбционных и разделительных свойств мембран*: растровая электронная микроскопия, белковая калибровка пористых образцов, атомно-силовая микроскопия, определение электрокинетического потенциала мембран, спектрофотометрия в видимой и УФ -областях (определение концентрации

красителей и белков в экспериментах по сорбции и ультрафильтрации), хроматография и рефрактометрия (исследование разделительных характеристик мембран в процессах газоразделения и первапорации).

Личный вклад автора

Постановка проблем, экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с личным участием автора.

Работы по исследованию растворов индивидуальных полиэлектролитов и ИПЭК выполнены совместно с Е.А. Емелиным, Д.Ю. Артемовым, Н.А. Януль, Т.Н. Некрасовой, М.И. Ильным, Л.А. Ширкиным, А.Ю. Кулагиной, Е.А. Куприяновой.

Работы по изучению структуры и свойств пленочных образцов на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов и ИПЭК выполнены совместно с Ю.Н. Осиним, А.А. Корлюковым, В.И. Волковым, С.А. Корочковой, А.А. Павловым.

Работы по изучению структуры, морфологии поверхности, электроповерхностных, сорбционных и разделительных свойств мембран выполнены совместно с Д.В. Абрамовым, А.В. Бильдюкевичем, А.Н. Черкасовым, С.В. Кутровской, В.В. Березкиным, М.С. Шашковой, В.А. Тверским, В.Т. Смекаловым, К.Н. Платоновым, П.А. Вдовиным, С.И. Семеновой, Н.П. Перепечкиной, И.А. Небукиной.

В обсуждении результатов принимали участие С.Ф. Тимашев, Ю.Э. Кирш, Ю.А. Федотов.

Автору принадлежит формулировка основных положений и выводов диссертации.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 30 статей, 24 из которых в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 1 статья в иностранном журнале, получено авторское свидетельство.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, насчитывающего 416 ссылок и приложений. Работа изложена на 300 страницах, включает 128 рисунков и 63 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту. В **главе 1 (литературный обзор)** рассматриваются закономерности образования ИПЭК; их структура и свойства как факторы, определяющие возможные области применения материалов на основе этого класса высокомолекулярных соединений; обобщены и систематизированы литературные данные по использованию ИПЭК в процессах мембранного разделения. **Глава 2** содержит описание объектов и методов исследования. **Главы 3 – 7** посвящены обсуждению полученных результатов.

Глава 3. Интерполиэлектролитные взаимодействия бисульфатсодержащих ароматических полиамидов в водных растворах

Синтез бисульфатсодержащих ароматических полиамидов с использованием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с различным расположением хлорангидридных групп в бензольном кольце (*мета*- и *пара*-) позволил получить полиэлектролиты с варьируемыми химическим строением макромолекулярных цепей, их термодинамической жесткостью и конформационным состоянием. Обнаружено существенное отличие гидродинамического поведения ПСА-1 и ПСА-2. В случае ПСА-1 можно наблюдать типичную для полимерных электролитов

картину: наличие полиэлектролитного эффекта в водных растворах и его отсутствие в присутствии низкомолекулярной соли (рисунок 1 (а)). В водном растворе ПСА-2 полиэлектролитный эффект не наблюдается, а введение в систему хлорида натрия приводит к росту приведенной вязкости (рисунок 1 (б)).

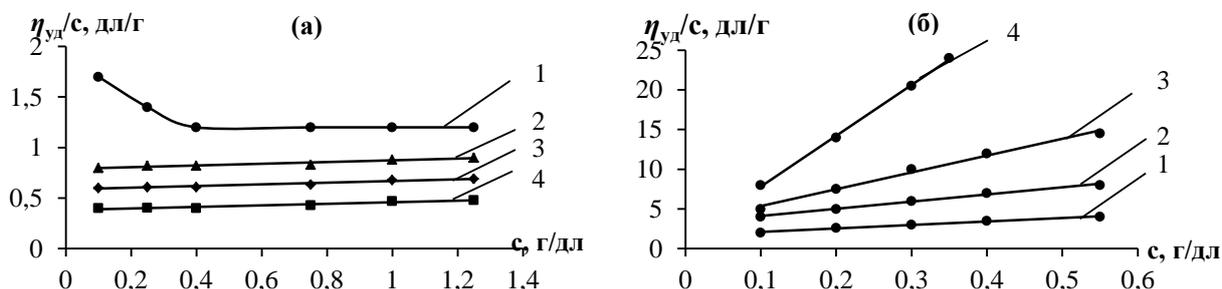


Рисунок 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полиамидов ПСА-1 (а), ПСА-2 (б) в отсутствии (1) и в присутствии NaCl концентрации 0.04 моль/л (2), 0.1 моль/л (3), 0.4 моль/л (4); $T = 25^{\circ}\text{C}$

Величина сегмента Куна для ПСА-1 составляет 7.0 нм [2], что несколько выше, чем для поли-*m*-фениленизофталамида (4.8 нм [3]) и может быть обусловлено большей удаленностью друг от друга в ПСА-1 *m*-фениленовых циклов, главным образом определяющих равновесную гибкость макромолекулярной цепи [4]. Для поли-*n*-фенилентерефталамида сегмент Куна равен 50 нм [4]. Параметр α в уравнении Куна-Марка-Хаувинка составляет 0.92 для ПСА-1 и 1.35 для ПСА-2. Сравнительно высокие значения α показывают, что макромолекулы полиэлектролитов находятся в растворе в более развернутом состоянии, по сравнению с гибкоцепными полимерами ($\alpha = 0.5 - 0.8$ [5]), причем в наибольшей степени это выражено для ПСА-2 (для макромолекул стержнеобразной конформации $\alpha = 1.75$ [5]).

Особенности конформационного состояния и природы ароматических полиамидов способствуют возникновению сильных межмакромолекулярных связей, как за счет гидрофобных взаимодействий, так и из-за водородных связей амидных групп различных цепей, следствием чего является ассоциация макромолекул в растворах, что подтвердили исследования методами ЯМР¹³C и дифференциальной сканирующей калориметрии. Ширина линий в спектрах ЯМР для ПСА-2 в воде ($c_{\text{ПСА}} = 5\%$) существенно превосходит таковую для ПСА-1 ($c_{\text{ПСА}} = 10\%$) при 90°C . При комнатной температуре удалось осуществить запись спектра ЯМР¹³C только для ПСА-1. На термограммах водных растворов ПСА-1 и ПСА-2 обнаружены три эндотермических максимума, соответствующие плавлению воды (T_1), растворению полимера (T_2) и испарению воды (T_3). Начальная температура растворения ПСА-2 ($T_2 = 37^{\circ}\text{C}$) заметно превышает таковую для ПСА-1 ($T_2 = 20^{\circ}\text{C}$). Величина эндоэффекта ΔH_2 для ПСА-1 и ПСА-2 составляет 700 кал/г и 350 кал/г соответственно, что свидетельствует о неполном растворении ПСА-2 и присутствии в растворе ассоциатов макромолекул.

Метод динамического светорассеяния позволил обнаружить в растворах достаточно крупные частицы размером от 0.77 до 6.00 мкм (рисунок 2).

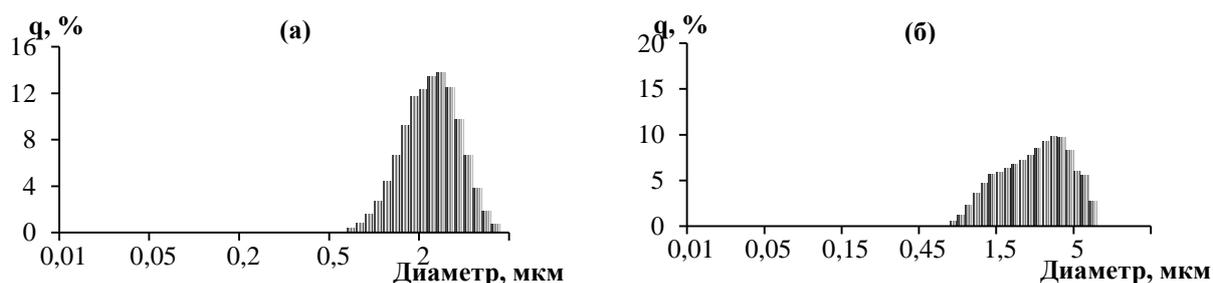


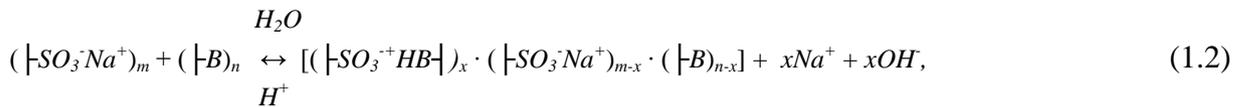
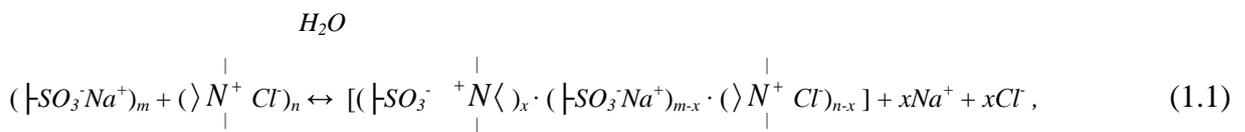
Рисунок 2. Распределение частиц по размерам в водных растворах ПСА-1 (а) и ПСА-2 (б); $c_{\text{ПСА}} = 0.001$ моль/л, $T = 25^{\circ}\text{C}$

В случае ПСА-1 их распределение близко к Гауссову, средний размер составляет ~2.25 мкм. Для ПСА-2 характерны кривые с широким размытым максимумом, соответствующим размерам частиц ~2.27 – 4.61 мкм.

Данные, полученные в ходе исследования ионизационного равновесия сульфокислотных групп ПСА-1 и ПСА-2, позволили установить, что:

- строение полиамидной макромолекулы оказывает влияние на pK_a включенных в ее состав сульфогрупп: $pK_a(\beta_i=0.5)$ составляет 3.1 для ПСА-2 и 2.9 для ПСА-1 (где β_i – степень ионизации сульфогрупп);
- значения pK_a для сульфогрупп рассматриваемых полимеров существенно повышены по сравнению с таковыми для сульфогрупп, присутствующих в сшитой полистирольной смоле ($pK_a = 2.3 - 2.4$ [6]), что свидетельствует о сильной дегидратации ионогенных групп, связанных с бензольными кольцами макромолекул.

Могут быть предложены две схемы взаимодействия сульфонатсодержащих ароматических полиамидов с полиоснованиями:

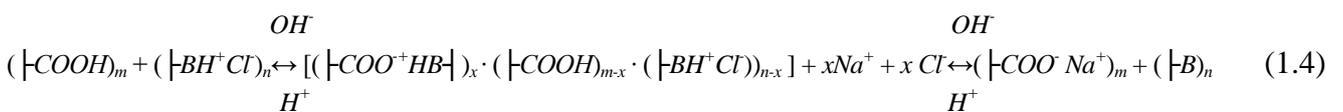
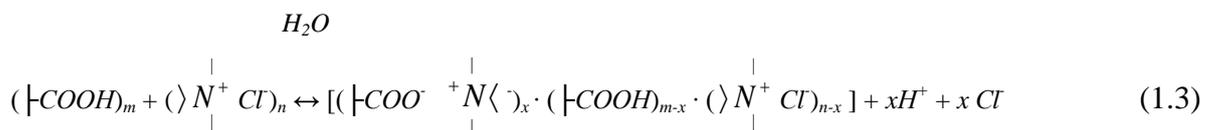


где В: $-NH_2$; $\text{---}NH$; $\text{---}N$.

В случае, когда ИПР протекает по схеме 1.1, образующийся комплекс выделяется в виде осадка во всем интервале pH . Элементный анализ по натрию ИПЭК ПСА-1 – ПДМДААХ стехиометрического состава (в расчете на взаимодействующие группы полиэлектролитов) показывает, что степень превращения θ составляет 0.92.

Включение в комплексообразующую систему слабого полиоснования приводит к тому, что pH среды становится основным фактором, определяющим возможность и степень превращения в ИПР. В соответствии с величинами $pK_a(\beta_i=0.5)$ рассматриваемые полиоснования могут быть расположены в следующий ряд по степени усиления их основных свойств: ПЭИ (6.70), ПАЭАА (7.10), ПВИ (7.25), ПДМААА (8.10), ПЭПА (8.85). Смешение растворов ПЭИ, ПАЭАА, ПВИ, ПДМААА и ПЭПА с раствором ПСА сопровождается повышением pH среды, что указывает на протекание в системах ИПР по схеме 1.2.

При введении в макромолекулярную цепь фрагментов, содержащих карбоксильные группы, их взаимодействие с соответствующими функциональными группами полиоснований можно представить следующими схемами:



Согласно схемам 1.1 – 1.4, в качестве продуктов макромолекулярных реакций образуются ИПЭК, стабилизированные в основном электростатическими силами. Сравнительный анализ ИК-спектров образцов ПСА-1, СПСА-3, ПСА-2 и ИПЭК на их основе в интервале частот 900 – 1800 cm^{-1} показал наличие влияния строения бисульфонатсодержащих полиамидов и природы образующих ИПЭК полиоснований на характер наблюдаемой спектральной картины.

Следует отметить, что отличия, прежде всего, фиксируются в области полосы поглощения $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующей асимметричным валентным колебаниям SO_2 в группе $-\text{SO}_3\text{Na}$.

Для оценки влияния различных факторов на равновесие ИПР и степень превращения θ использовали метод потенциометрического титрования. Величину θ определяли по формуле [7]:

$$\theta = \frac{n_{(\text{HCl})}/V + [\text{OH}^-] - \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{хар}}} c_0}}{c_0},$$

где $n_{(\text{HCl})}$ – число молей соляной кислоты, V – объем реакционной смеси, л, K_w – ионное произведение воды, $K_{\text{хар}}$ – кислотная характеристическая константа ионизации полиоснования, c_0 – концентрация функциональных групп полиэлектролита, моль/л, $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

Для расчета эффективной константы связывания ($K_{\text{св}}$) использовали выражение [8]:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^2} = \frac{\frac{K_w}{K_{\text{хар}}} K_{\text{св}} c_0}{[\text{OH}^-]}.$$

Полученные результаты представлены в таблицах 1 – 3.

Таблица 1

Зависимость эффективной константы связывания ($K_{\text{св}}$) от степени превращения (θ) в ИПР с участием бисульфатсодержащих ароматических полиамидов и ПАЭАА, $T = 17^\circ\text{C}$

Ароматический полиамид	Эффективная константа связывания в расчете на 10^{-2} моль-экв. функциональных групп полиэлектролита			
	$\theta = 0.10$	$\theta = 0.15$	$\theta = 0.30$	$\theta = 0.40$
ПСА-1	4.81±0.24	6.20±0.31	7.84±0.40	9.98±0.45
СПСА-3	4.73±0.20	5.62±0.30	7.16±0.37	8.78±0.30
ПСА-2	4.04±0.18	4.97±0.20	6.57±0.26	7.93±0.27

Во всех рассматриваемых системах $K_{\text{св}}$ возрастает с увеличением θ , что закономерно для ИПР противоположно заряженных полимерных электролитов [7]. При одинаковых величинах θ , значения $K_{\text{св}}$ для реакций с участием ПСА-1 больше, чем в случае ПСА-2, что указывает на сравнительно более высокую способность к комплексообразованию более гибкоцепного полианиона. Основываясь на результатах изучения поведения макромолекул ПСА-1 и ПСА-2 в растворах, можно полагать, что основной причиной, определяющей снижение $K_{\text{св}}$ (при одинаковых θ) и уменьшение степени превращения (при одинаковых условиях проведения ИПР) в случае включения в интерполиэлектролитную систему ПСА-2, является ограничение доступности ионогенных групп этого полиэлектролита для аминогрупп полиоснований.

Потенциометрические исследования температурной зависимости процесса ионизации ПАЭАА и его взаимодействия с бисульфатсодержащими ароматическими полиамидами позволили установить, что повышение температуры с 17°C до 60°C приводит к снижению значения $pK_a(\beta_i = 0.5)$ ПАЭАА с 7.10 до 6.00 и, как следствие, - к уменьшению $K_{\text{св}}$ во всех исследованных ИПР (таблица 2).

Наблюдаемое с ростом температуры снижение θ должно приводить к некоторому увеличению размеров образующихся комплексных частиц. Однако вискозиметрические исследования показали определенное уменьшение приведенной вязкости полианионов, включенных в ИПЭК. В этих же условиях фиксируется рост кажущейся оптической плотности при турбидиметрическом титровании, что указывает на возрастание выхода соответствующих ИПР. Подобные изменения, по всей видимости, обусловлены усилением в рассматриваемых комплексообразующих системах гидрофобных взаимодействий, что указывает на их значительную роль в стабилизации изученных ИПЭК и является одной из их особенностей.

Зависимость эффективной константы связывания ($K_{св}$) от температуры в ИПР ($\theta = 0.1$) с участием бисульфатсодержащих ароматических полиамидов и ПАЭАА

Ароматический полиамид	Эффективная константа связывания в расчете на 10^{-2} моль-экв. функциональных групп полиэлектролита				
	17°C	30°C	40°C	50°C	60°C
ПСА-1	4.81±0.24	4.38±0.19	3.74±0.16	3.32±0.14	2.41±0.11
СПСА-3	4.73±0.20	4.29±0.17	3.74±0.14	3.19±0.12	2.37±0.11
ПСА-2	4.04±0.18	3.75±0.15	3.48±0.15	3.19±0.14	2.10±0.10

С учетом строения бисульфатсодержащих ароматических полиамидов может быть предложена следующая схема их взаимодействия с ПАЭАА (рисунок 3).

Введение в раствор ПАЭАА хлорида калия сопровождается ростом значения его $pK_a(\beta_i = 0.5)$ с 7.1 (водный раствор) до 7.5 ($c_{KCl} = 0.3$ моль/л) и некоторым первоначальным возрастанием эффективной константы связывания в соответствующих ИПР. Однако при концентрации KCl равной 0.3 моль/л наблюдается незначительное снижение $K_{св}$, что, по всей видимости, обусловлено частичной дестабилизацией солевых связей между ионогенными группами полимерных электролитов за счет экранирующего действия соли (таблица 3).

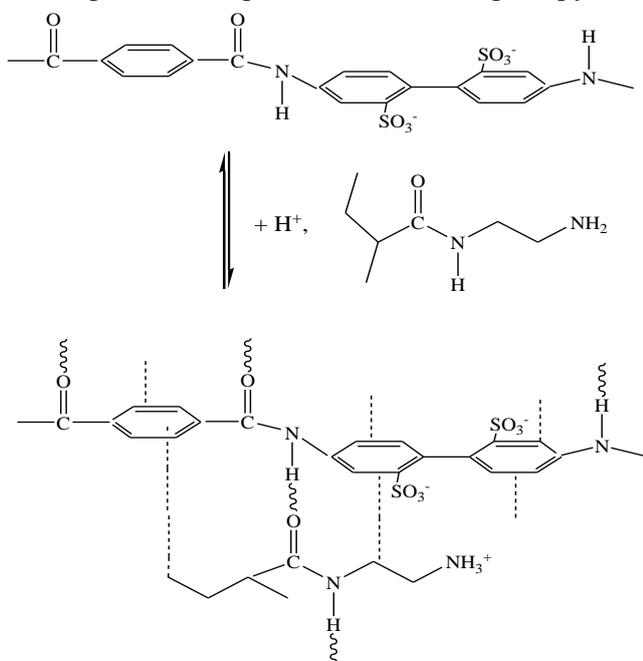


Рисунок 3. Схема интерполиэлектролитного взаимодействия ПСА-2 с ПАЭАА

Структурные исследования водных растворов ИПЭК ПСА-1 – ПАЭАА позволили установить, что частичное разрушение комплекса, сопровождающееся появлением в растворе крупных частиц микронного размера, происходит при повышении ионной силы до 1.0 моль/л.

Вискозиметрические, радиоспектроскопические (ЯМР¹³C) и турбидиметрические исследования показали, что по эффективности влияния на фазовое разделение в системе ПСА-2 – ПАЭАА катионы и анионы солей расположены в следующей последовательности: $Na^+ > K^+ > Li^+$; $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$, что практически совпадает с порядком ионов по степени их влияния на гидродинамическое поведение индивидуального полиэлектролита ПСА-2 и с рядом

эффективности ионов в отношении высаливания бензола: $Na^+ > K^+ > Li^+, Rb^+ > Cs^+$; $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > ClO_4^- > I^-$ [9], что, в свою очередь, свидетельствует об определяющей роли природы полианиона в процессах фазового разделения в изученных системах.

В ходе структурных исследований было установлено, что в системе ПАЭАА – ПСА-1 при соотношении $\varphi = [N^+]/[SO_3^-] = 1.2$ формируются ИПЭК со средним размером ~ 42.1 нм (рисунок 4 (а)). В кислой среде средний размер частиц ИПЭК составляет ~ 29.5 нм, что вполне закономерно, т.к. рост ионизации слабого полимерного электролита приводит к увеличению θ , росту гидрофобности образующихся комплексных частиц и, как следствие, уменьшению их размеров. При замене ПСА-1 на ПСА-2 происходит изменение характера распределения комплексных частиц (рисунок 4 (б)). Снижение pH среды в этом случае приводит к смещению наблюдаемой гистограммы в сторону более крупных частиц: максимумы составляющих кривых соответствуют диаметрам ~ 253.60 нм и 3.26 мкм и сопровождается ростом доли послед-

них. Можно полагать, что увеличение степени ионизации ПАЭАА, оказывая влияние на θ , не вызывает компактизацию частиц ИПЭК, как в системе ПСА-1 - ПАЭАА, а способствует их межмакромолекулярному агрегатированию, что нашло подтверждение в ходе динамических исследований.

Таблица 3

Зависимость эффективной константы связывания ($K_{св}$) в ИПР ($\theta = 0.1$) с участием бисульфатсодержащих ароматических полиамидов и ПАЭАА от концентрации КСl при $T = 17^\circ\text{C}$

Ароматический полиамид	Эффективная константа связывания в расчете на 10^{-2} моль-экв. функциональных групп полиэлектролита		
	Водный раствор	0.03 моль/л КСl	0.3 моль/л КСl
ПСА-1	4.81 ± 0.24	5.41 ± 0.25	5.35 ± 0.26
СПСА-3	4.73 ± 0.20	5.39 ± 0.25	5.29 ± 0.25
ПСА-2	4.04 ± 0.18	5.06 ± 0.19	4.93 ± 0.22

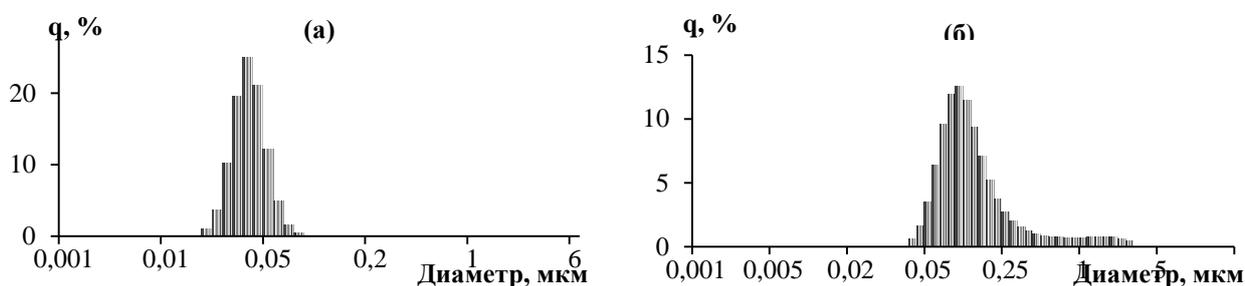


Рисунок 4. Распределение частиц по размерам в водных растворах ИПЭК ПСА-1 – ПАЭАА (а) и ПСА-2 – ПАЭАА (б) при $\varphi = [N^+]/[SO_3^-] = 1.2$; $c_{ПСА} = 0.001$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$

Выявленные особенности конформационного состояния и структурной организации растворов ПСА-1 и ПСА-2 оказывают влияние на кинетику установления равновесия в ИПР с их участием (рисунок 5). Наблюдаемое уменьшение скорости достижения равновесного значения pH в системах, включающих ПСА-2, с увеличением концентрации полимерного электролита становится более ощутимым. С учетом вышеизложенного, вполне закономерно, что перегруппировка ассоциатов ПСА-2, вызванная введением полиоснования, более длительный процесс, нежели в случае участия в комплексообразовании ПСА-1.

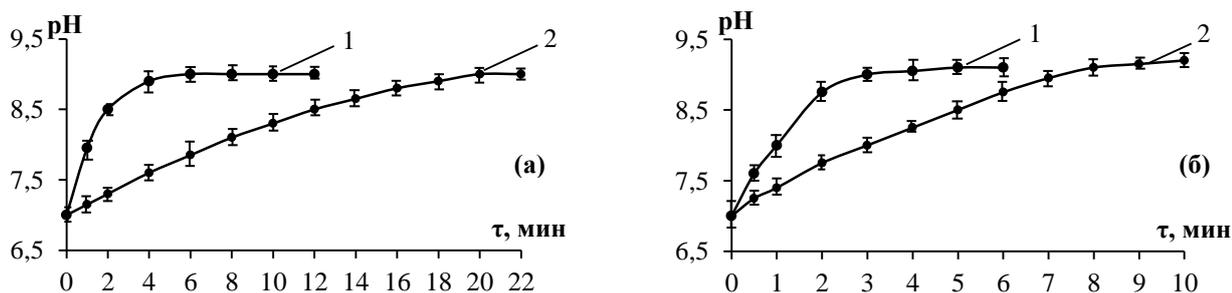


Рисунок 5. Изменение pH во времени для систем: ПСА-1 – ПАЭАА (1), ПСА-2 – ПАЭАА (2); $c_{ИПЭК} = 0.05$ моль/л (а), 0.005 моль/л (б), $\beta_{i(ПАЭАА)} = 0.6$, $T = 20^\circ\text{C}$

Таким образом, исследования интерполиэлектролитных взаимодействий бисульфатсодержащих ароматических полиамидов в водных растворах показали возможность формирования на их основе двух типов комплексов в зависимости от степени ионизации ионогенных групп полиоснований. В случае слабых полиоснований равновесие реакций комплексообразования в значительной степени определяется условиями их осуществления (pH среды, ионной силой раствора, температурой), что создает дополнительные возможности для регулирования θ и состава образующихся продуктов.

На состояние равновесия, кинетику ИПР и свойства формирующихся ИПЭК оказывают существенное влияние химическое строение и конформационное состояние макромолекул полианионов. Участие в реакции комплексообразования бисульфатсодержащего полиамида, синтезированного на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты, приводит к реализации в соответствующей ИПР более высоких значений θ при сокращении времени протекания реакции. При оптимальных условиях интерполиэлектrolитного взаимодействия удается получить довольно узкое распределение частиц ИПЭК по размерам (от 20 до 90 нм), что свидетельствует о реализации в них достаточно упорядоченной структуры.

Глава 4. Интерполиэлектrolитное комплексообразование моносulfонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в органической и водно-органической средах

Исследования гидродинамического поведения растворов моносulfонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов в ДМФА и смесях ДМФА – вода различного состава показали, что полиэлектrolитные свойства макромолекул проявляются при введении в полиамидную цепь минимально 5 мол.% звеньев, содержащих ионогенные группы. На характер зависимости $\eta_{уд}/c$ от c не оказывает столь существенного влияния строение кислотного фрагмента ароматического полиамида, как это наблюдалось в случае водных растворов ПСА-1 и ПСА-2, что может быть обусловлено относительно большей гибкостью макромолекулярных цепей ПСА(А)-1 и ПСА(А)-2. Значения параметра α в уравнении Куна-Марка-Хаувинка составляют 0.90 для ПСА(А)-1 и 0.96 для ПСА(А)-2.

Для моносulfонатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов состав растворителя (за счет изменения диссоциирующей способности, с одной стороны, и термодинамического качества по отношению к изученным системам – с другой) является основным фактором, оказывающим влияние на конформацию их макромолекул в растворе (рисунок 6).

Турбидиметрические исследования позволили установить, что максимум кривых титрования в интерполимерных системах полианион – поликатион наблюдается при соотношении $\varphi = [N^+]/[SO_3^-] = 2.0$ для ИПЭК с участием ПСА(А)-1 и ПСА(А)-2, $\varphi = 2.5$ для ИПЭК,

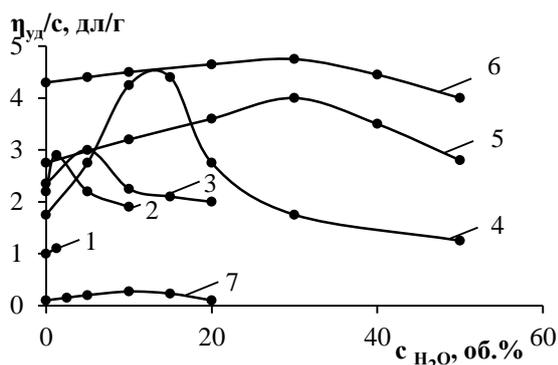


Рисунок 6. Влияние концентрации воды в ДМФА на приведенную вязкость растворов ПА (1), СПСА(А) (5:95) (2), СПСА(А) (10:90) (3), СПСА(А) (50:50) (4), ПСА(А)-2 (6), ПСА(А)-1 (5), ПАН/ДМДААХ (7); $c_{ПСА} = 0.5$ г/дл, $c_{ПАН/ДМДААХ} = 0.4$ г/дл, $T = 25^\circ\text{C}$

включающих СПСА(А) (50:50), СПСА(А) (20:80), СПСА(А) (10:90). Процесс комплексообразования СПСА(А) (5:95) с сополимером акрилонитрила с ДМДААХ не сопровождается фазовым разделением. Однако снижение $\eta_{уд}/c$ при введении поликатиона фиксируется для всех изученных полиамидных систем. Наряду с линейной плотностью заряда, фактором, оказывающим значительное влияние на стехиометрию образующихся ИПЭК, является концентрация воды в ДМФА. Формирование стехиометрических ИПЭК наблюдается в растворителе того же состава, при котором

фиксируют наибольшее разворачивание цепей полианиона, что указывает на доминирующую роль доступности ионогенных групп изученных полимеров в определении состава ИПЭК.

Введение поликатиона в растворы ПСА(А)-1 и ПСА(А)-2 приводит к формированию структурных образований ИПЭК в виде частиц со средним размером ~ 248.1 нм в случае ПСА(А)-2 и ~ 217.7 нм для ПСА(А)-1. Образование более крупных частиц (по сравнению с

комплексообразующими системами на основе ПСА-1 и ПСА-2) может быть обусловлено различной интенсивностью гидрофобных взаимодействий.

На основании элементного анализа осадка комплексов состава $\varphi = 1.0$, включающих ПСА(А)-1 и ПСА(А)-2 установлено, что степень превращения θ составляет ~ 0.65 и 0.60 соответственно. При $\varphi = 2.0$ этот показатель увеличивается до ~ 0.80 и 0.78 . Снижение в полимере содержания фрагментов с сульфонатными группами до 10 мол.% приводит к уменьшению θ до ~ 0.29 , а при концентрации «активного» компонента в макромолекулярной цепи 5 мол.% θ составляет ~ 0.18 .

Снижение степени превращения в ИПР с участием ПСА(А) (по сравнению с ИПР ПСА - ПДМДААХ) и ослабление гидрофобных взаимодействий между формирующимися комплексы макромолекулами, приводит к уменьшению их устойчивости. Такие комплексы могут быть переведены в раствор путем повышения его ионной силы. В ИПЭК на основе ПСА(А)-1 изменение фазового состояния наблюдалось при $c_{LiCl} \sim 0.25$ моль/л, для СПСА(А) (50:50) – при $c_{LiCl} \sim 0.20$ моль/л, а для СПСА(А) (10:90) – при $c_{LiCl} \sim 0.10$ моль/л.

Природа растворителя оказывает значительное влияние на кинетику ИПР (рисунок 7), что, прежде всего, может быть обусловлено разной скоростью перегруппировок, происходящих при взаимодействии соответствующих функциональных групп в водной среде, при значительной силе гидрофобных взаимодействий, и в органическом растворителе, при их существенном ослаблении.

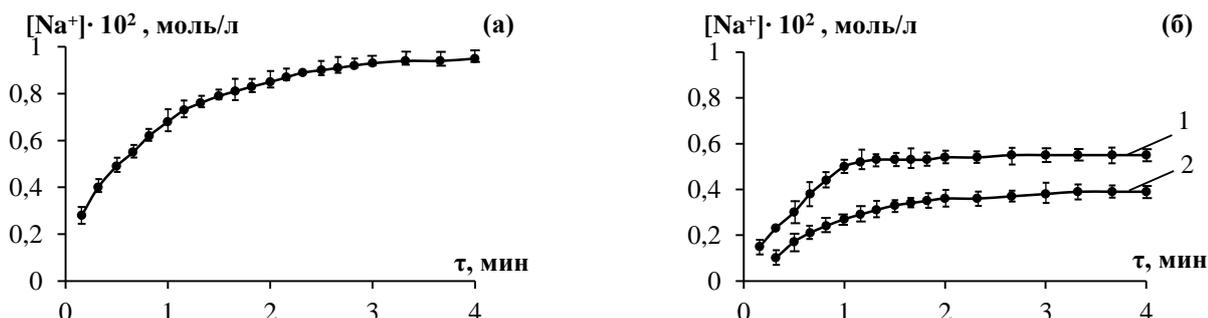


Рисунок 7. Изменение концентрации ионов натрия в ходе ИПР в водной среде (а) и в растворителе ДМФА – вода (95:5 об.%) (б) в системах: ПСА-1 – ПДМДААХ (1 (а)), ПСА(А)-1 – сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (1 (б)), СПСА(А) (50:50) - сополимер акрилонитрила с ДМДААХ (2 (б)); $c_{ПСА} = 0.005$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$

Таким образом, в случае участия в процессе комплексообразования моносulfонатсодержащих ароматических полиамидов, плотность заряда вдоль их макромолекулярной цепи и природа и состав растворителя являются основными факторами, определяющим степень превращения в ИПР, фазовое состояние и состав формирующихся ИПЭК.

Исследования ИПР с участием моно- и бисульфонатсодержащих ароматических полиамидов позволили определить оптимальный состав ИПЭК, условия их образования и существования и установить ключевые факторы влияния на процессы комплексообразования. Полученные результаты послужили теоретической основой для разработки материалов из ИПЭК с направленно регулируемыми свойствами.

Глава 5. Структура и свойства пленочных материалов на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов и их комплексов с противоположно заряженными полиэлектролитами

Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов ПСА-1 и ПСА-2 позволил установить их существенное отличие (рисунок 8). Характер наблюдаемых дифрактограмм зависит от условий (прежде всего, температуры) приготовления формовочных растворов. В случае ПСА-1

увеличение температуры до 40°C приводит к полному разрушению кристаллической фазы. Для образцов ПСА-2 рост температуры сопровождается уменьшением степени кристалличности. Однако кристаллическая фаза присутствует и в материалах, полученных из растворов, выдержанных при 80°C (таблица 4). Сравнительный анализ результатов рентгеноструктурных исследований образцов ПСА-1 и ПСА-2 и литературных данных по незамещенным ароматическим полиамамидам [10], свидетельствует о том, что структура рассматриваемых систем определяется, главным образом, геометрическим строением полиамидных цепей, а не наличием в них ионных групп.

Введение в раствор ПСА-2 полиоснования приводит к разрушению первоначальной структуры полиамида (таблица 4). Образующийся комплекс обладает определенной отличной от исходного полиэлектролита (судя по координатам наблюдаемых рефлексов) упорядоченностью. Характер дифракционной картины зависит от соотношения компонентов в ИПЭК: при достижении достаточно высокой концентрации цепей полиамида ($\varphi > 0.5$) исследуемая система становится рентгенографически аморфной (образец 5).

Отличия структуры ПСА-1 и ПСА-2 находят отражение в прочностных и деформационных свойствах пленочных материалов (рисунок 9). Следует отметить, что условия приготовления формовочных растворов для пленок, характеристики которых представлены на рисунке 9,

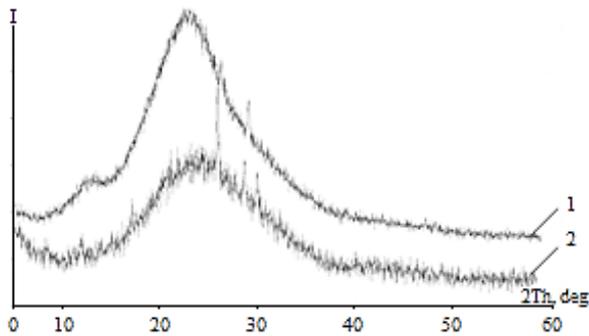


Рисунок 8. Рентгеновские дифрактограммы пленок ПСА-2 (1) и ПСА-1 (2)

выбраны таким образом, что все рассматриваемые образцы рентгеноаморфны. Однако в случае ПСА-2 на дифрактограммах наблюдается усиление интегральной интенсивности рассеяния (по сравнению с ПСА-1), что, по всей видимости, обусловлено увеличением плотности упаковки макромолекул в структуре образцов. Последнее, в свою очередь, способствует росту интенсивности межмакромолекулярных взаимодействий и, как следствие, снижению способности пленок к деформации.

Введение в полимерную композицию полиамида приводит к изменению как прочностных, так и деформационных свойств материалов. Характер и степень выраженности этих изменений определяются целым рядом факторов. Основными из них являются состав полимерной композиции и степень превращения θ .

Таблица 4

Результаты рентгеноструктурного анализа пленочных образцов на основе ПСА-2

Номер образца	Состав полимерной композиции	Предварительная подготовка формовочного раствора	Межплоскостные расстояния, Å	Степень кристалличности, %	Размер кристаллита по Шереру, нм
1	ПСА-2	$T=298$ К, $\tau=12.0$ ч	3.88	68.00	–
2	ПСА-2	$T=313$ К, $\tau=2.5$ ч	16.73, 13.47, 7.90, 5.65, 4.17	4.60	14.3
3	ПСА-2	$T=333$ К, $\tau=2.5$ ч	17.01, 7.50, 5.66, 4.50	2.06	17.9
4	ПСА-2	$T=353$ К, $\tau=2.5$ ч	16.76, 12.70, 5.67, 4.23	1.46	24.3
5	ПСА-2 – ПЭИ ($\varphi = 0.2$)	$T=298$ К, $\tau=12.0$ ч	16.82, 14.27, 7.63, 5.65, 4.65	18.22	14.4

Установлено, что интерполиэлектrolитное комплексообразование во всех рассматриваемых системах сопровождается снижением их прочностных свойств. Однако, несмотря на это, удается получить материалы с высокими прочностными характеристиками, что является чрезвычайно важным преимуществом, с точки зрения их дальнейшего применения.

Введение в полимерную композицию избытка ПЭПА существенно увеличивает значения ϵ_p , что, по всей видимости, связано с пластифицирующей ролью, которую выполняют достаточно короткие цепи этого полиамина по отношению к структурам образовавшегося комплекса. Рост степени превращения в большей степени оказывает влияние на деформационные свойства исследуемых образцов: увеличение θ для ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА с 0.25 до 0.86 при

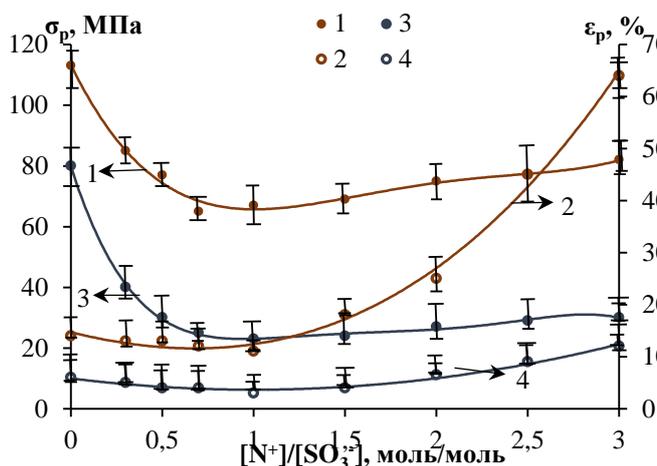


Рисунок 9. Зависимость деформационно-прочностных свойств воздушно-сухих пленочных образцов на основе ПСА-1, ПСА-2 и ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА (1, 2) и ПСА-2 – ПЭПА (3, 4) от состава полимерной композиции

ПСА-2, имеет экстремальный характер. Можно полагать, что выявленная особенность обусловлена изменением подвижности надмолекулярных структур комплекса в присутствии

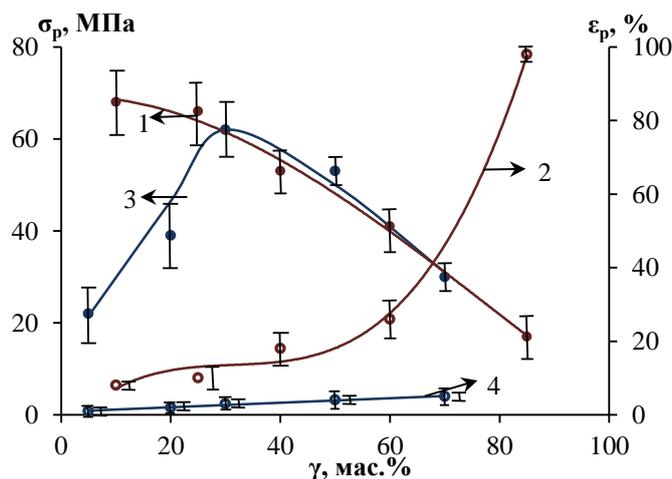


Рисунок 10. Зависимость деформационно-прочностных свойств пленочных образцов на основе ИПЭК стехиометрического состава ПСА-1 – ПЭПА (1, 2) и ПСА-2 – ПЭПА (3, 4) от степени набухания

Установлена возможность направленного регулирования сорбционных свойств материалов за счет варьирования pH среды и времени выдержки в ней пленок. Для ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА ($\varphi = 1.0$) снижение pH обрабатываемой среды с 4.0 до 1.0 приводит к уменьшению степени набухания в воде с 525 до 25 мас.% при незначительном ее росте с 2 до 8 мас.% в водно-

незначительном снижении прочности пленок сопровождается уменьшением их способности к удлинению практически в 2 раза.

Значительное влияние на механические свойства исследованных материалов оказывает количество присутствующей в них воды (рисунок 10). Характер представленных зависимостей указывает на пластифицирующую роль воды по отношению к рассматриваемым системам. Причем, если в случае ИПЭК на основе ПСА-1 рост степени набухания образцов сопровождается монотонным снижением σ_p при повышении ϵ_p , то зависимость прочностных свойств ИПЭК, включающих

молекул воды, перегруппировка которых при растяжении способствует упрочнению пленочных образцов (при определенных γ). Аналогичный характер изменения механических свойств установлен для ИПЭК при высоких значениях θ .

Полученные материалы обладают высокой гидрофильностью и селективной, регулируемой сорбционной способностью по отношению к воде в сравнении с органическими растворителями, в частности, спиртами. Сорбционная способность образцов определяется, прежде всего, природой образующих их полиэлектролитов, степенью превращения θ и составом ИПЭК (таблица 5).

спиртовой среде (8:92 мас.%). Увеличение времени выдержки образцов при $pH = 2.0$ с 5 с до 30 мин сопровождается снижением γ в воде с 800 до 50 мас.%. Оба рассматриваемых фактора: pH обрабатываемого раствора и время выдержки в нем материала оказывают влияние на значение θ , что подтверждают результаты элементного анализа.

Таблица 5

Влагопоглощение пленочных материалов на основе ИПЭК

Номер образца	ИПЭК		Состав ИПЭК $\varphi=[N^+]/[SO_3^-]$	Степень набухания образцов γ , мас.%
	Ароматический поли- или сополиамид	Полиоснование		
1	ПСА-1	ПАЭАА	1.0	1100±100
2	ПСА-1	ПАЭАА	1.5	840±68
3	ПСА-1	ПАЭАА	2.0	690±54
4	ПСА-2	ПАЭАА	1.0	800±42
5	ПСА-2	ПАЭАА	1.5	480±30
6	ПСА-2	ПАЭАА	2.0	390±25
7	ПСА-1	ПДМААА	1.0	1000±85
8	ПСА-1	ПДМААА	1.5	800±78
9	ПСА-1	ПДМААА	2.0	630±60
10	ПСА-2	ПДМААА	1.0	770±75
11	ПСА-2	ПДМААА	1.5	460±40
12	ПСА-2	ПДМААА	2.0	330±30
13	СПСА-5	ПЭИ	1.0	740±50
14	СПСА-5	ПЭИ	1.5	680±50
15	СПСА-5	ПЭИ	2.0	540±40
16	ПСА-1	ПВИ	2.0	600±57
17	ПСА-2	ПВИ	2.0	510±48

При формировании пленок из водно-аммиачных растворов степень превращения невелика ($\sim 0.2 - 0.3$). Это обуславливает высокие показатели влагопоглощения материалов. Однако процесс сорбции воды пленками в этом случае сопровождается значительным изменением их размеров. Рост степени превращения ($\sim 0.8 - 0.9$) приводит к снижению значений γ до уровня 30 – 150 мас.%.

Можно полагать, что выявленные особенности структуры и свойств рассматриваемых материалов обуславливают отличие их диффузионных характеристик, что получило подтверждение в ходе исследований самодиффузии компонентов смесей вода-этанол. Процессы самодиффузии были изучены в зависимости от условий проведения эксперимента (состава смеси, температуры) и характеристик материала (строения полиамидов, состава ИПЭК и степени превращения).¹ Ранее, на основании исследований характера температурных зависимостей парциальных коэффициентов самодиффузии (D_s) и величин растворимости (p) компонентов водно-этанольных смесей, установлено, что в бисульфатсодержащих ароматических полиамидах образуются два типа каналов. Один из них организован сульфатными группами (ионогенный канал, в котором преимущественно располагаются молекулы воды («быстрый компонент»)), другой – карбонильными группами (неионогенный канал, в котором преимущественно располагаются молекулы спирта («медленный компонент»)). Жесткий характер конструкции каналов обусловлен жесткостью полиамидных цепей. Средний диаметр их сечения определяется молярным соотношением всех входящих в цепь фрагментов [11].

Установлено, что в изученных ИПЭК значения коэффициентов самодиффузии компонентов водно-спиртовых смесей главным образом зависят от степени превращения и состава

¹ Исследования проводились в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).

комплексов (рисунок 11), что, учитывая выявленные в настоящей работе закономерности, можно рассматривать как прогнозируемый результат. В частности, увеличение θ приводит

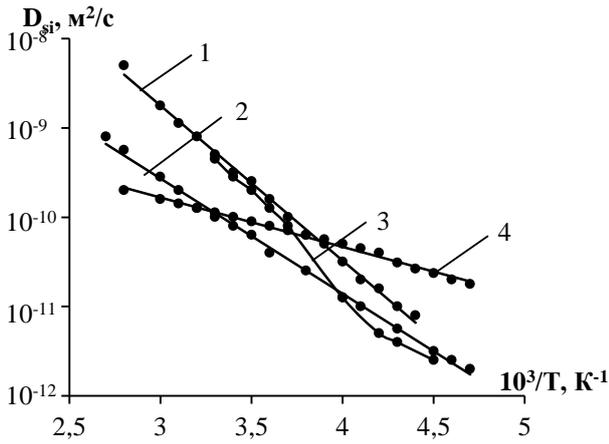


Рисунок 11. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{S1} (2, 4) и D_{S2} (1, 3) в пленочных образцах на основе ИПЭК ПСА-1 – ПЭИ состава $\varphi = 0.67$ (1, 2), 1.0 (3, 4); состав смеси этанол-вода 50:50 об.%

сопровождается ростом D_{S2} с $1.0 \cdot 10^{-10}$ до $2.7 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

Представленные в таблице 6 результаты теоретической оценки фактора разделения водно-спиртовых смесей рассматриваемыми полимерными системами свидетельствуют об их высокой эффективности и указывают на значительную роль диффузионного фактора в реализуемом с их участием разделительном механизме.

к снижению D_{S2} («быстрый компонент») более чем на порядок, в то время как величина D_{S1} («медленный компонент») изменяется только в 1.5 раза.

Значения энергии активации диффузионного процесса для «быстрого» и «медленного» компонентов составляют ~20 и ~40 кДж/моль.

Замена в комплексе стехиометрического состава, включающем ПЭПА в качестве полиоснования, ПСА-1 на ПСА-2 приводит к снижению величины D_{S2} более чем в 2 раза (с $2.2 \cdot 10^{-9}$ до $9.4 \cdot 10^{-10}$ м²/с) при применении в качестве диффузанта воды. В то же время включение в комплексообразующую систему сополиамида СПСА-4 сопро-

Таблица 6

Теоретические значения фактора разделения смеси этанол-вода (84:16 об.%) ИПЭК ПСА-1 – ПЭИ различного состава при $T = 20^\circ\text{C}$, образцы обработаны при $pH = 1.0$

Номер образца	Состав ИПЭК $\varphi = [N^+]/[SO_3^-]$	Диффузионный фактор α_m	Фактор растворимости α_s	Фактор разделения α^2
1	0.33	9.1	46.0	418.6
2	0.50	18.0	46.0	828.0
3	1.00	2.3	57.0	131.1
4	2.00	2.0	30.0	60.0
5	3.00	0.5	27.0	13.5

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что образцы ПСА(А)-1 и ПСА(А)-2 рентгеноаморфны. Установлено, что изменения деформационно-прочностных свойств пленок, фиксируемые при введении в полиамидную систему на основе ПСА-1, ПСА-2 и ПСА(А)-1, ПСА(А)-2 противоположно заряженного полиэлектролита аналогичны по своей направленности.

Материалы из моносульфонатсодержащих ароматических полиамидов обладают сравнительно невысокой способностью к набуханию в воде. Основным фактором, определяющим величину γ , является концентрация фрагментов с ионогенными группами: увеличение в макромолекуле их доли с 0.1 до 1.0 приводит к росту степени набухания в воде пленочных образцов с 12 до 56 мас.%. Следует отметить селективную сорбционную активность пленок на основе моносульфонатсодержащих ароматических полиамидов по отношению к «заряженным моле-

² $\alpha = \alpha_m \cdot \alpha_s$, где α_m - диффузионный фактор $\alpha_m = D_{S2}/D_{S1}$; α_s - фактор растворимости $\alpha_s = 3 \cdot p_2/p_1$.

кулам», в частности, к молекулам основных красителей и возможность ее регулирования, в том числе, в зависимости от состава формирующихся при участии изученных полианионов ИПЭК.

Таким образом, результатом исследований явилось получение комплексных материалов, обладающих наряду с хорошими прочностными характеристиками, высокой регулируемой гидрофильностью и селективной сорбционной способностью, определяющейся степенью сродства компонентов к материалу и различной подвижностью их молекул в полимерной матрице. Это позволяет рассматривать ИПЭК как перспективные материалы для изготовления разделительных мембран. Выявленные закономерности влияния химического строения сульфонатсодержащих ароматических полиамидов, состава ИПЭК и степени превращения в ИПР на структуру, механические, сорбционные и диффузионные свойства пленочных образцов открывают возможность целенаправленного формирования канальных наноструктур для трансмембранного переноса молекул.

Глава 6. Непористые мембраны на основе ИПЭК.

Исследование возможности использования ИПЭК для изготовления газоразделительных мембран

Перспективы применения ИПЭК в качестве газоразделительных материалов могут быть обусловлены следующими причинами:

- особенностью структуры комплексов, заключающейся в наличии регулируемого гидрофобно-гидрофильного баланса, в значительной степени определяющего их способность к набуханию, сорбционные и диффузионные свойства;
- возможностью изменения природы и концентрации свободных химически активных функциональных групп, в том числе аминогрупп, за счет варьирования соотношения полиэлектролитов;
- возможностью регулирования присутствия и концентрации в материалах низкомолекулярных продуктов ИПР, в частности, гидроксид-ионов, способных выполнять функцию носителей.

Учитывая вышеперечисленные положения и основываясь на результатах исследований, можно полагать, что в газоразделительных процессах ИПЭК представляют интерес как материалы для выделения реакционноспособных газов, например, диоксида углерода из влажных газовых смесей (вода в данном случае играет роль транспортной среды [12]). Основными факторами, определяющими газоразделительные характеристики ИПЭК, являются степень превращения θ и состав комплексов.

В ходе изучения закономерностей ИПР установлено, что при участии в реакции, наряду с бисульфатсодержащим ароматическим полиамидом, слабого полиоснования в качестве низкомолекулярного продукта образуется гидроксид натрия, концентрация которого определяется состоянием равновесия и значениями θ . Максимальная степень превращения реализуется в реакции ПСА-1 с ПЭПА. Именно эта интерполиэлектролитная система характеризуется высокой проницаемостью по диоксиду углерода, а селективность его выделения из смеси с азотом достигает 10^2 .

Замена ПЭПА на ПЭИ, ПВИ, ПАЭАА или ПДМААА приводит к существенному снижению проницаемости диоксида углерода. Для ИПЭК стехиометрического состава ПСА-1 с ПЭПА, ПЭИ, ПВИ, ПАЭАА и ПДМААА ее значение составляет $1.6 \cdot 10^{-3}$, $1.8 \cdot 10^{-4}$, $3.4 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-4}$, $4.6 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ соответственно.³ Участие гидроксид-ионов в переносе диоксида

³ Исследования проводились в Московском государственном университете тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (г. Москва).

углерода подтверждается снижением его проницаемости в отмытых пленочных образцах ПСА-1 – ПЭПА ($\varphi = 1.0$) с $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $4.0 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$.

Установлено, что существенный рост проницаемости диоксида углерода до $1.6 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ наблюдается при увеличении содержания ПЭПА в ИПЭК до $\varphi = 1.0$ (рисунок 12).

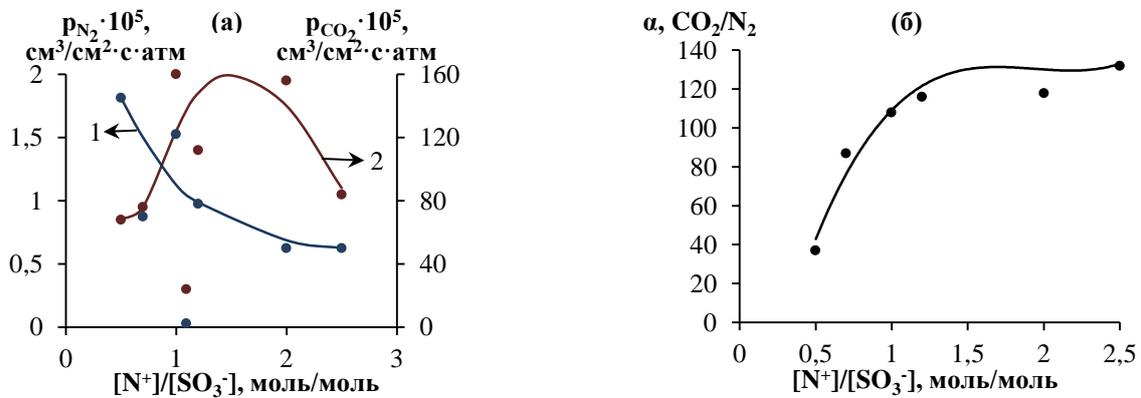


Рисунок 12. Влияние состава ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА на проницаемость компонентов газовой смеси (а): азота (1) и диоксида углерода (2) и селективность выделения диоксида углерода из смеси с азотом (б)

Дальнейшее повышение концентрации ПЭПА до $\varphi = 2.0$ не сопровождается принципиальным изменением селективности образцов. Несмотря на то, что при значительном избытке ПЭПА ($\varphi = 2.5$) проницаемость диоксида углерода уменьшается до $8.1 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$, разделительные характеристики материала остаются высокими, что может быть обусловлено пластифицирующей ролью ПЭПА в исследованных системах.

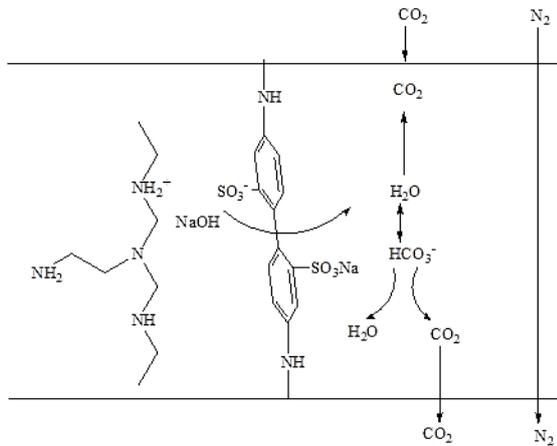


Рисунок 13. Схема процесса разделения газовой смеси азота и диоксида углерода на мембранах на основе ИПЭК

Таким образом, можно полагать, что перенос диоксида углерода в материалах на основе ИПЭК в основном происходит по механизму «облегченного транспорта» через образование (би)карбоната (рисунок 13).

Замена в композиции, содержащей ПЭПА, ПСА-1 на ПСА-2 приводит к уменьшению проницаемости материала по диоксиду углерода с $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $3.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$. Вероятно, наблюдаемый эффект является результатом суммарного влияния ряда факторов, обусловленных различием строения бисульфатсодержащих полиамидов, в том числе: уменьшением θ в ИПР при

участии в них макромолекул ПСА-2, отличием структуры и снижением влагопоглощения получаемых на основе ПСА-2 материалов, что обсуждалось в предыдущих разделах настоящей работы.

Первапорационные мембраны на основе ИПЭК

Из общих представлений об избирательном переносе в полимерах паров, обладающих высоким средством, следует, что для селективного выделения воды из водно-органических смесей в процессах первапорации необходимо использовать достаточно жесткоцепные полимерные системы, включающие активные группы, способные образовывать с водой водородные связи или вступать с ней в ион-дипольные взаимодействия [13]. ИПЭК на основе бисульфатсодержащих ароматических полиамидов удовлетворяют этим требованиям.

Первапорационное разделение жидких смесей традиционно рассматривается в рамках модели растворения – диффузии. Общая селективность процесса разделения определяется как селективностью сорбции, так и селективностью диффузии. Результаты изучения сорбционных и диффузионных свойств пленок из ИПЭК бисульфатсодержащих ароматических полиамидов по отношению к водно-спиртовым смесям позволили, во-первых, сделать предварительный вывод об их высокой разделительной способности и, во-вторых, определить основные факторы ее регулирования.

В рамках исследований массообменных характеристик образцов на установке первапорационного разделения представлялось важным получить подтверждение сделанных теоретических оценок, определить оптимальный композиционный состав и условия проведения ИПР. Для изучения массообменных свойств использовали пленочные и композитные мембраны с разделительным слоем из ИПЭК. В качестве подложки для изготовления композитных мембран применяли ультрафильтры на основе полисульфонамида (УПМ-50, ЗАО НТЦ «Владипор»), ароматического полиамида (ПА-100, ИФОХ НАН Беларуси) и сополимера моносulfоната содержащего ароматического полиамида (ПА-100(-), ИФОХ НАН Беларуси).

Полученные результаты показали высокую эффективность материалов из ИПЭК и широкие возможности регулирования их массообменных характеристик.

Как и можно было ожидать, наибольший практический интерес представляют ИПЭК нестехиометрического состава, обогащенные полианионом (рисунок 14 (а)). Согласно результатам сорбционных и диффузионных экспериментов, именно для них характерно высокое водопоглощение при минимальном спиртопоглощении и максимальном различии коэффициентов самодиффузии водного и спиртового компонентов. Это указывает на существенный вклад как сорбционной, так и диффузионной селективностей в реализуемый в рассматриваемых системах разделительный механизм.

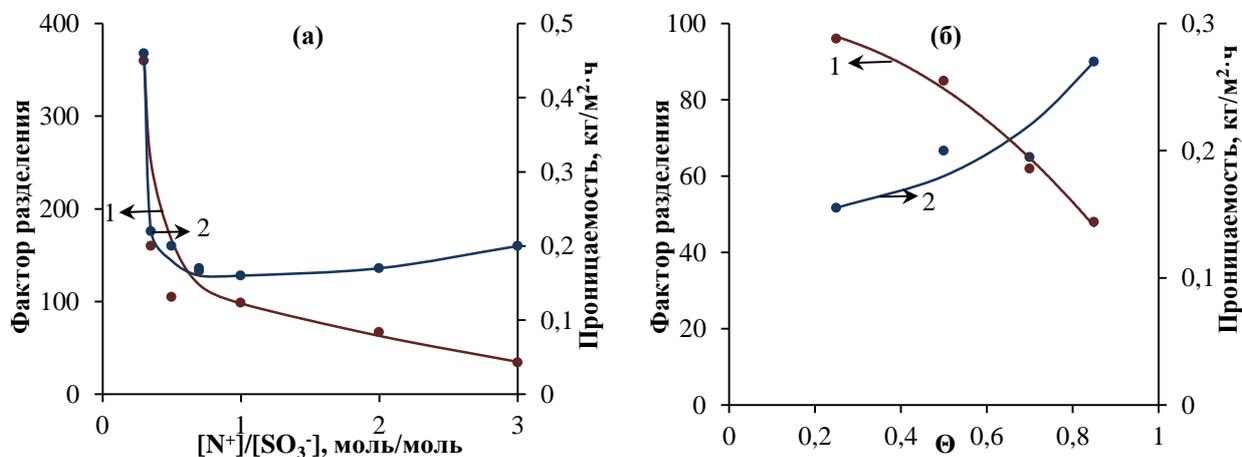


Рисунок 14. Влияние соотношения компонентов (а) и степени превращения (б) на значение фактора разделения (1) и проницаемость (2) ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА по отношению к смеси этанол-вода азеотропного состава

Для образцов ИПЭК стехиометрического состава увеличение степени превращения θ с 0.25 до 0.86 сопровождается снижением фактора разделения с 96 до 48 (рисунок 14 (б)). В случае высоких θ , получить материал с хорошими массообменными характеристиками возможно только при наличии в нем заведомо нереагирующего избытка сульфатных групп. Некоторое увеличение проницаемости образцов (рисунок 14 (б)) с ростом θ , вероятно, обусловлено их структурной перестройкой [14].

Установлено, что замена в ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА полиоснования на ПЭИ, ПВИ, ПДМААА и ПАЭАА не приводит к существенному изменению разделительных характеристик

материалов. В то же время введение в полимерную композицию ПСА-2 сопровождается резким снижением проницаемости (для ИПЭК ПСА-2 – ПЭПА состава $\varphi = 0.33$ $I = 0.06$ $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, $\alpha = 48.0$). Вероятно, последнее обусловлено влиянием «структурного фактора». Более плотная упаковка вытянутых макромолекулярных клубков способствует реализации сильного межмакромолекулярного взаимодействия, что оказывает влияние на конфигурацию транспортных каналов и трансляционную подвижность в них молекул воды.

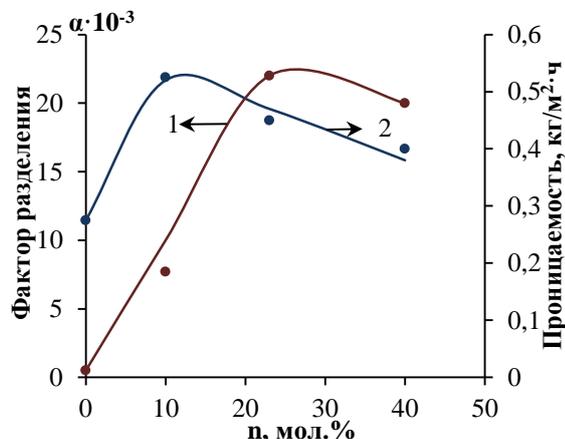


Рисунок 15. Влияние состава сополимера СПСА-4 на значение фактора разделения (1) и проницаемость (2) ИПЭК СПСА-4 – ПЭИ ($\varphi = 0.67$) по отношению к смеси изопропанол-вода азеотропного состава

риалы из гомополимеров. В частности, показано, что замена в ИПЭК ПСА-1 – ПЭИ полианиона на СПСА-4 определенного состава приводит к возрастанию фактора разделения пленочных мембран более чем на порядок при увеличении проницаемости в $\sim 1.5 - 2.0$ раза (рисунок 15).

Массообменные характеристики композитных мембран с диффузионным слоем на основе ИПЭК в зависимости от состава разделяемой смеси этанол-вода представлены на рисунке 16.

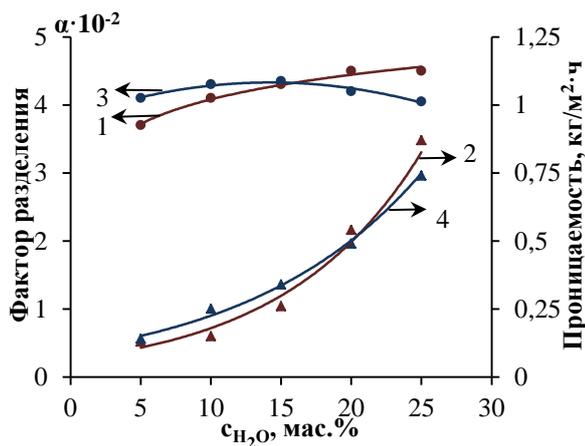


Рисунок 16. Влияние состава смеси этанол-вода на значение фактора разделения (1, 3) и проницаемость (2, 4) композитной мембраны с разделительным слоем на основе ИПЭК ($\varphi = 0.67$) СПСА-5 – ПВИ (1, 2) и СПСА-4 – ПЭИ (3, 4)

Ранее было установлено, что строение и соотношение всех фрагментов, входящих в макромолекулярную цепь сульфатсодержащих ароматических полиамидов, определяют конфигурацию и число транспортных каналов в изготовленных из них материалах [15].

Полученные результаты послужили основой для проведения исследований, в которых в качестве объектов рассматривались бисульфатсодержащие ароматические сополиамиды на основе диаминов и дихлорангидридов различного строения (СПСА).⁴

Выявлено существование «оптимального состава» сополимеров. Образцы на основе сополимеров «оптимального состава» по своим свойствам значительно превосходят мате-

риалы с выявленным ранее для образцов мембраны Полар-2П [13, 16], что является вполне ожидаемым, учитывая, что разделительный слой этой мембраны включает сульфатсодержащий ароматический полиамид.

Хорошая селективность материалов сохраняется в широком интервале изменений состава разделяемой смеси. Можно полагать, что это обусловлено двумя основными факторами: жесткостью полиамидных цепей и особенностью строения ИПЭК (образование солевых межмакромолекулярных связей способствует стабилизации структуры материала). Рост проницаемости образцов при увеличении содержания воды в разделяемой смеси вполне закономерен и связан, по всей види-

⁴ Исследования проводились в ЗАО «Баромембранные технологии» (г. Владимир).

мости, с расширением транспортных каналов и ростом диффузионной подвижности молекул воды в «набухшем» гидрофильном слое ИПЭК.

По своим массообменным свойствам мембраны, полученные на основе рассматриваемых интерполиэлектrolитных систем, превосходят известную коммерческую мембрану *GFT cross linked PVA/PAN* фирмы *GFT* (ФРГ), проницаемость которой составляет 0.09 кг/м²·ч (смесь этанол-вода) и 0.10 кг/м²·ч (смесь изопропанол-вода) при селективности равной 150 и 450 соответственно [17].

Таким образом, исследования массообменных характеристик монолитных мембран на основе ИПЭК показали их высокую эффективность в разделительных процессах, протекающих по механизму растворение – диффузия. Данный факт в значительной степени обусловлен особенностью структуры ИПЭК, заключающейся в наличии регулируемого (в том числе за счет состава ИПЭК и условий проведения ИПР) гидрофобно-гидрофильного баланса. Однако уникальность изученных систем, безусловно, определяется специфическими особенностями, внесенными в ИПР и свойства образующихся продуктов бисульфонатсодержащими ароматическими полиамидами. К основным достоинствам этих полиэлектролитов следует отнести: технологичность получаемых на их основе ИПЭК (вследствие хороших механических свойств), стабильность реализуемых разделительных характеристик и возможность их существенного изменения за счет варьирования химического строения и конформационного состояния макромолекул гомо- и сополимеров.

Глава 7. Мембраны с открытой пористостью на основе ароматических полиамидов и ИПЭК

В мембранах с открытой пористостью интерполиэлектrolитное комплексообразование является инструментом регулирования природы и количества свободных ионогенных групп, что, в свою очередь, должно оказывать существенное влияние на их массообменные свойства. Можно полагать, что в отличие от мембран, содержащих свободные ионогенные группы одного знака заряда, ИПЭК должны снижать остроту вопроса концентрационной поляризации и сорбции на поверхности мембран «заряженных молекул» при сохранении высоких разделительных характеристик.

Для получения мембран на основе ИПЭК применяли следующие способы:

- противоположно заряженные полиэлектролиты (моносulfонатсодержащий ароматический сополиамид и сополимеры акрилонитрила с ДМДААХ и/или ДЭАЭМА) в определенных соотношениях ($\varphi = [N^+]/[SO_3^-]$) вводили в состав формовочного раствора (ПА-10(±)) (способ 1, смешение);
- мембрану, отлитую из композиции на основе моносulfонатсодержащего ароматического сополиамида, формировали в процессе осаждения в коагуляционную ванну, содержащую ПДМДААХ (способ 2, осаждение);
- готовую мембрану из моносulfонатсодержащего ароматического сополиамида выдерживали в 0.1 % водном растворе ПДМДААХ (способ 3, сорбция);
- водный раствор ПДМДААХ фильтровали через мембрану, полученную из композиции, включающей противоположно заряженный полиэлектролит (способ 4, фильтрация).

В качестве «образцов сравнения» использовали мембраны, содержащие только полианионный/поликатионный компоненты или не включающие специально введенных ионогенных групп, на основе: моносulfонатсодержащих ароматических сополиамидов (ПА-1(-), ПА-3(-), ПА-5(-), ПА-10(-)); смесей поли-*m*-фениленизофталамида с сополимерами акрилонитрила с ДЭАЭМА и ДМДААХ (ПА-5(+), ПА-10(+)); поли-*m*-фениленизофталамида (ПА). Цифра в

обозначениях соответствует концентрации фрагментов с ионогенными группами в сополимере (мол.%) или в составе полимерной композиции (мас.%).

Установлено, что выбор способа проведения ИПР определяет θ (по данным элементного анализа, ее величина при оптимальных условиях проведения соответствующей реакции составляет 0.29 (способ 1), 0.30 (способ 3 + 4), 0.42 (способ 2)) и особенности структуры (морфологию поверхности, плотность разделительного слоя, эффективный размер пор) мембранных образцов.

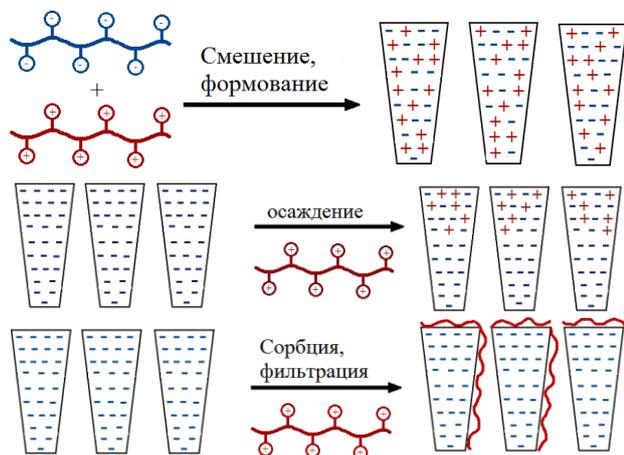


Рисунок 17. Способы получения мембран на основе ИПЭК

ные мембраны имеют анизотропную структуру.

Результаты исследования сорбционной активности пленочных образцов на основе ароматических поли- и сополиамидов по отношению к основным (метилловый фиолетовый (МФ), метиловый голубой (МГ), родамин 6 Ж (Р 6Ж)) и кислотным (бромфеноловый синий (БФС), ализариновый красный (АК)) красителям легли в основу разработки тестовой системы, применение которой, наряду с ζ – потенциалом, позволяет оценить наличие, природу, количество и распределение ионогенных групп на разделительной поверхности мембран (таблица 8).

Таблица 8

Электроповерхностные свойства мембран на основе ароматических полиамидов и ИПЭК и их сорбционная активность по основным и кислотным красителям

Мембрана, способ получения	Сорбционная емкость по основным красителям ⁵ , мкг/см ²			Сорбционная емкость по кислотным красителям ⁵ , мкг/см ²		ζ – потенциал, мВ
	МФ	МГ	Р 6Ж	БФС	АК	
ПА-1(-)	10.3±0.9	8.0±0.7	7.5±0.7	0.7±0.1	1.0±0.1	-5.3
ПА-3(-)	13.6±1.2	9.7±1.0	8.9±0.9	-	-	-14.7
ПА-5(-)	19.1±1.2	12.0±1.1	11.2±1.2	-	-	-25.5
ПА-10(-)	27.3±2.3	23.4±2.2	24.1±2.3	-	-	-43.8
ПА-10(+)	-	-	-	29.3±2.5	20.1±1.8	+9.5
ПА-10(±) ($\varphi = 0.5$) (способ 1)	19.0±1.7	18.0±1.6	17.4±1.6	9.0±1.0	7.8±0.7	-35.2
ПА-10(±) ($\varphi = 1.0$) (способ 1)	16.8±1.4	12.6±1.2	13.2±1.2	9.8±1.0	8.3±0.7	-27.6
ПА-10(±) ($\varphi = 2.0$) (способ 1)	14.3±1.1	10.8±1.1	10.5±1.1	10.4±1.0	11.0±1.2	-7.7
ПА-10(±) (способ 2)	22.1±2.3	20.1±2.3	19.8±2.0	4.0±0.4	3.2±0.2	-21.0
ПА-10(±) (способ 3 + 4)	4.8±0.5	4.5±0.6	4.0±0.5	12.3±1.2	11.6±1.1	+3.1

⁵ Исходная концентрация красителей в растворе 5 мг/л.

Белки являются идеальными модельными системами, позволяющими выявить осуществляемый ультрафильтрационными мембранами разделительный механизм и провести сравнительную оценку их массообменных характеристик. В настоящей работе в качестве модельного белка был выбран бычий сывороточный альбумин (*BSA*). Известно, что основное преимущество мембран, содержащих ионогенные группы, наряду с повышенной проницаемостью, – в возможности реализации не только размер – селективного, но и заряд – селективного разделительного механизма. В этой связи, интерес представляют как мембраны на основе сополимеров с варьируемым количеством звеньев с ионогенными группами, так и ИПЭК.

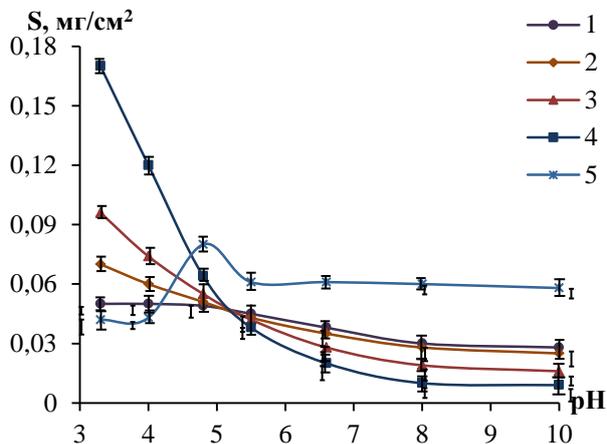


Рисунок 18. Зависимость сорбционной емкости мембран ПА-1(-) (1), ПА-3(-) (2), ПА-5(-) (3), ПА-10(-) (4), ПА (5) по *BSA* от *pH*; $c_{BSA} = 0.7$ г/л, $T = 20^{\circ}\text{C}$

Установлено, что введение в полиамидную цепь сульфатных групп сопровождается изменением характера зависимости сорбционной емкости мембран по *BSA* от *pH* (рисунок 18). В случае нефункционализированного ароматического полиамида максимальное значение S наблюдается при условии равенства *pH* и *pI* белка ($pI_{BSA} = 4.9$).

Введение в макромолекулярную цепь сульфатных групп приводит к тому, что максимальная сорбционная активность образцов фиксируется в области $pH < pI_{BSA}$, когда белковые молекулы и поверхность мембран заряжены противоположно, что указывает на доминирование в механизме сорбции кулоновских сил. Показано наличие однозначной зависимости между составом моносульфонатсодержащего ароматического сополиамида и сорбционной емкостью материала на его основе в условиях максимальной сорбции.

При $pH = pI_{BSA}$ основными силами, определяющими взаимодействие между макромолекулами белка и поверхностью мембран являются гидрофобные силы. Характер наблюдаемых изменений в области карбонильного поглощения (Амид I) в ИК -спектрах ПСА(А)-1 до и после сорбционного эксперимента указывает на необходимость учета в рассматриваемых системах, наряду с гидрофобными взаимодействиями, водородных связей между $-C=O$ и $H-N$ – группами макромолекул полиамида и белка.

При $pH > pI_{BSA}$ электростатические силы мембрана/белок вновь доминируют. Однако теперь, это – силы отталкивания. В данной области *pH* наблюдается снижение сорбционной активности образцов с сульфатными группами по сравнению с мембраной из нефункционализированного ароматического полиамида.

Изотермы сорбции *BSA* мембранами ПА-1(-), ПА-3(-), ПА-5(-), ПА-10(-) в статических условиях были получены при значениях *pH* равных 3.3, 4.9 и 8.0. Результаты математической обработки экспериментальных данных показали наличие хорошего соответствия модели Ленгмюра.

Интерполиэлектролитное комплексообразование приводит к «выравниванию» сорбционной активности мембран в рассматриваемом диапазоне *pH*. Причем сорбционная емкость образцов определяется как составом ИПЭК, так и способом проведения ИПР (рисунок 19), что, учитывая представленные выше результаты исследований, является вполне закономерным. Важным представляется возможность достижения неравномерности распределения ионогенных групп по разделительной поверхности мембраны, о чем свидетельствует сравнительный

анализ данных, касающихся степени превращения, электроповерхностных и сорбционных свойств материалов (таблица 8, рисунок 19 (а, б)).

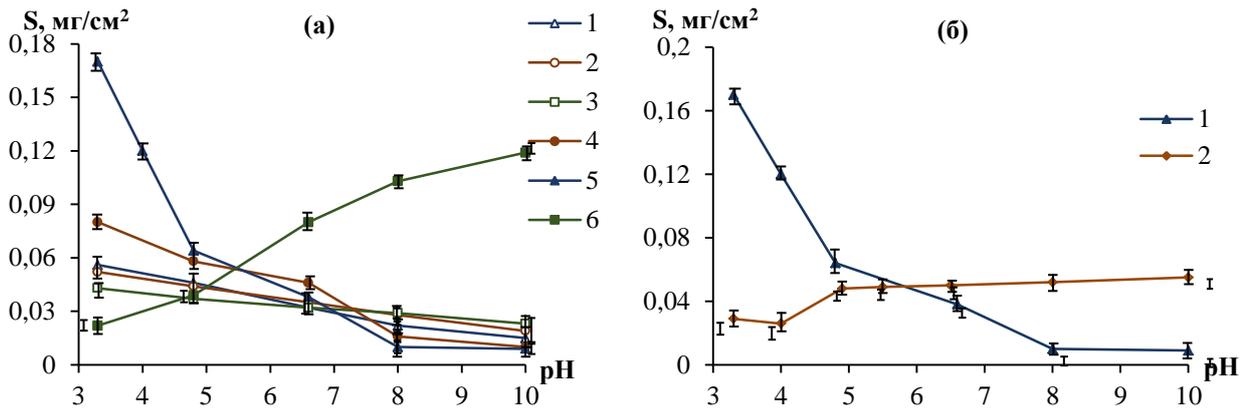


Рисунок 19. Зависимость сорбционной емкости мембран ПА-10(±) ($\varphi = 0.5$) (способ 1) (1), ПА-10(±) ($\varphi = 1.0$) (способ 1) (2), ПА-10(±) ($\varphi = 2.0$) (способ 1) (3) ПА-10(±) (способ 2) (4), ПА-10(-) (5), ПА-10(+) (6) (а) и ПА-10(-) (1) и ПА-10(±) (способ 3 + 4) (б) по BSA от pH; $c_{BSA} = 0.7$ г/л, $T = 20^\circ\text{C}$

Сорбционные (в условиях ультрафильтрации) и разделительные свойства полученных мембран представлены в таблице 9.

Таблица 9

Сорбционные и разделительные характеристики мембран на основе ароматических сополиамидов и ИПЭК по отношению к BSA ($c_{BSA} = 0.2$ г/л)

Мембрана	$pH = 3.3$			$pH = 4.9$			$pH = 8.0$		
	R %	S_{UF} , мкг/см ²	I , $\frac{мл}{мин \cdot см^2}$	R %	S_{UF} , мкг/см ²	I , $\frac{мл}{мин \cdot см^2}$	R %	S_{UF} , мкг/см ²	I , $\frac{мл}{мин \cdot см^2}$
ПА-1(-)	98	50.1±4.2	0.08	99	62.1±5.3	0.08	95	24.1±3.0	0.20
ПА-3(-)	95	66.2±5.3	0.11	94	53.2±5.0	0.22	90	18.1±2.1	0.34
ПА-5(-)	85	77.2±6.1	0.17	85	34.2±3.1	0.24	87	18.3±2.2	0.40
ПА-10(-)	92	87.3±6.2	0.15	94	39.1±3.3	0.22	95	15.4±1.4	0.36
ПА-10(±) ($\varphi=0.5$) (способ 1)	95	71.1±7.0	0.16	94	50.2±4.8	0.22	98	30.2±4.0	0.32
ПА-10(±) ($\varphi=1.0$) (способ 1)	98	58.2±6.5	0.21	97	52.3±5.0	0.22	98	28.1±2.4	0.36
ПА-10(±) ($\varphi=2.0$) (способ 1)	97	50.1±5.1	0.21	95	43.3±4.2	0.23	97	32.3±3.0	0.36
ПА-10(±) (способ 2)	99	56.3±4.7	0.14	95	45.4±4.5	0.16	97	40.3±3.5	0.18
ПА-10(±) (способ 3+4)	98	34.3±2.9	0.20	99	34.2±3.0	0.20	98	41.4±3.8	0.18

Как и можно было прогнозировать на основании данных сорбционных исследований в статических условиях, уровень сорбционной активности рассматриваемых материалов во всем диапазоне pH следует оценить как достаточно высокий, что указывает на значительный вклад взаимодействий мембрана/белок неэлектростатической природы. Тем не менее, при наличии заряда у обоих участников разделительного процесса (белковых макромолекул и поверхности мембраны) кулоновские силы в значительной степени определяют как разделительные, так и транспортные свойства синтезированных мембран. В случае мембран, содержащих в своем составе только сульфатные группы, минимального снижения проницаемости при селективности ~90 – 95 % удается достичь при $pH > pI_{BSA}$, что указывает на существенный вклад заряд – селективного механизма в их массообменные характеристики.

Общий уровень разделительных и транспортных свойств мембран на основе ИПЭК можно оценить как более высокий (при селективности ~95 – 99 % их проницаемость в среднем

на 20 – 30 % превышает значения показателей для мембран из моносульфонатсодержащих ароматических сополиамидов при $pH < pI_{BSA}$ и не уступает им при $pH \geq pI_{BSA}$), что, по всей видимости, обусловлено присутствием на их поверхности свободных как катионо-, так и анионообменных групп.

Таким образом, интерполиэлектролитное комплексообразование в пористых мембранах создает возможность (при сохранении высокой гидрофильности и проницаемости, присущих материалам с ионогенными группами) снизить остроту вопроса, связанного с их засорением, и получить инструмент регулирования количества, природы и распределения по фильтрующей поверхности свободных ионогенных групп. Это обуславливает привлекательность ИПЭК при использовании для разделения систем, содержащих «заряженные молекулы». Процесс получения таких материалов технологичен. Возможности реализации высоких массообменных характеристик шире, нежели в случае мембран, включающих катионо- или анионообменные группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперты рассматривают рынок полупроницаемых мембран в России как один из наиболее динамичных и перспективных. В этой связи создание высокоэффективных отечественных мембранных материалов является важной и чрезвычайно значимой задачей.

В ходе настоящей работы выполнен комплекс исследований, позволивших выявить взаимосвязь химического строения полимерных компонентов, особенностей ИПР с их участием, структуры полученных на их основе материалов, структуры и морфологии сформированных селективных слоев с характеристиками реализуемого процесса мембранного разделения. Продемонстрирована возможность направленного конструирования высокоселективных мембран для газоразделения, первапорации и ультрафильтрации. Разработаны композиции и получены мембраны не уступающие, а по ряду показателей – превышающие уровень лучших зарубежных мембран соответствующего целевого назначения.

Сконструированные мембраны **могут быть рекомендованы** для применения в процессах очистки сточных вод с выделением ценных компонентов в машиностроении, целлюлозно-бумажной, химической, текстильной и пищевой промышленности, коммунальном хозяйстве и ряде других отраслей, а также в процессах обезживания водно-органических смесей азеотропного состава.

Опираясь на литературные данные, можно полагать, что диапазон компонентов в предложенных интерполимерных системах и области их возможного использования не исчерпаны в рамках настоящей работы. Интерполиэлектролитные комплексы могут представлять значительный интерес для таких мембранных процессов как гемодиализ, обратный осмос и нанофильтрация, а также как мембранные сенсоры и дозаторы. Разработку принципов направленного конструирования высокоэффективных мембран для этих процессов можно рассматривать как **перспективную задачу дальнейших исследований** в данном направлении.

По итогам выполненных исследований сформулированы следующие основные **выводы**:

1. На основании термодинамического анализа равновесий ИПР с участием гомополимеров сульфатсодержащих ароматических полиамидов различного строения и их сополимеров разработаны теоретические основы получения материалов из ИПЭК с регулируемыми свойствами. Выявлены особенности структурообразовательных процессов в интерполиэлектролитных системах, связанные с химическим строением полимеров и условиями проведения ИПР. Установлено, что строение бисульфатсодержащих ароматических полиамидов, оказывая влияние как на состояние ионизационного равновесия сульфогрупп, так и на конформацию и способность к ассоциации макромолекул, является одним из ключевых факторов, определяю-

щих состояние равновесия и степень превращения в ИПР, а также размеры и способность к агрегатированию образующихся комплексных частиц. Показано, что в случае участия в процессе комплексообразования сополиамидов, степень превращения в ИПР, фазовое состояние и состав формирующихся ИПЭК в первую очередь зависят от концентрации в макромолекулах фрагментов с ионогенными группами.

2. Исследованы структура, механические, сорбционные и диффузионные свойства пленочных материалов. Установлены закономерности влияния на них химического строения сульфатсодержащих ароматических полиамидов, состава ИПЭК и степени превращения в ИПР. Показано, что введение в композицию на основе бисульфатсодержащего ароматического полиамида гибкоцепного полиоснования приводит к разрушению структуры полиэлектролита, а при достижении достаточно высокой концентрации цепей полиоснования интерполиэлектролитная комплексная система становится рентгенографически аморфной. Продемонстрирована возможность направленного регулирования структуры и свойств материалов, открывающая перспективы получения мембран с прогнозируемыми свойствами. Сформулированы основные принципы получения мембран на основе ИПЭК с высокими массообменными характеристиками.

3. Установлено, что прочность на разрыв пленочных образцов, изготовленных из ИПЭК, включающих поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамид составляет 65 – 84 МПа при относительном удлинении 20 – 65 %, что существенно превышает показатели, полученные для известных интерполиэлектролитных комплексных систем. На основании экспериментальных зависимостей деформационно-прочностных свойств изготовленных образцов от степени набухания показана пластифицирующая роль воды по отношению к рассматриваемым ИПЭК. Предложен способ получения материалов на основе ИПЭК с высокими деформационно-прочностными свойствами, стойких в широком диапазоне *pH*.

4. Показано, что синтезированные материалы характеризуются высокой гидрофильностью и селективной сорбционной способностью по отношению к воде в сравнении с органическими растворителями, что, прежде всего, обусловлено наличием, природой и концентрацией свободных ионогенных групп в образцах, регулируемым составом ИПЭК и степенью превращения в ИПР. Для ИПЭК ПСА-1 – ПЭПА изменение значения параметра φ , характеризующего состав ИПЭК, с 1.0 до 2.0 сопровождается снижением степени набухания γ образцов в воде с 1000 до 350 мас.%. Для ИПЭК стехиометрического состава рост степени превращения до 0.9 приводит к уменьшению значения γ до 30 мас.%.

5. Установлено влияние природы полиэлектролитов, состава ИПЭК и степени превращения в ИПР на газоразделительные характеристики мембран. Предложен механизм облегченного переноса диоксида углерода, реализуемый в ИПЭК. Показана возможность создания на основе ИПЭК бисульфатсодержащих ароматических полиамидов мембранных материалов с проницаемостью по диоксиду углерода до $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ и селективностью $\sim 1.1 \cdot 10^2$ (разделяемая смесь CO_2/N_2).

6. Дано теоретическое обоснование возможности создания на основе ИПЭК бисульфатсодержащих ароматических полиамидов и их сополимеров высокоселективных мембранных материалов для гидрофильной первапорации со стабильными разделительными свойствами. Выявлены основные факторы, определяющие массообменные характеристики мембран. Продемонстрирована возможность их направленного регулирования не только путем подбора оптимального состава полимерной композиции и условий протекания соответствующей ИПР, но и использованием в качестве одного из компонентов сополиамидов различного состава, включающих сульфатные и карбоксильные группы.

7. Изучен механизм, реализуемый при ультрафильтрации растворов белка через мембраны на основе моносульфонатсодержащих ароматических сополиамидов. Установлено, что в синтезированных ультрафильтрационных мембранах при фильтрации «заряженных молекул» наряду с размер – селективным, реализуется заряд – селективный механизм, что определяет высокий уровень их разделительных характеристик. Показана возможность создания на основе моносульфонатсодержащих ароматических сополиамидов высокоселективных ультрафильтрационных мембран с регулируемыми массообменными свойствами. Проведен сравнительный анализ двух способов их регулирования: использование сополимеров с различной концентрацией фрагментов с сульфонатными группами и интерполиэлектролитное комплексообразование.

8. Разработаны высокоселективные высокопроницаемые мембраны для выделения из паро-воздушных смесей диоксида углерода, дегидратации спиртов и ультрафильтрации растворов с величиной номинального молекулярно-массового предела ~20 – 80 кДа. Изготовлены опытные партии мембран, которые нашли применение в экспериментальных работах и в установках при реализации соответствующих разделительных процессов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Кирш, Ю.Э. Конформационное состояние макромолекул сульфосодержащих ароматических полиамидов на основе изо- и терефталевой кислот в водном растворе / Ю.Э. Кирш, Ю.А. Федотов, Н.Н. Иудина (Смирнова), Е.Е. Каталевский // *Высокомолек. соед.* Серия Б. – 1990. – Т. 32. – № 6. – С. 403–404.
2. Кирш, Ю.Э. Полиэлектролитные свойства сульфосодержащих полиамидов на основе изо- и терефталевой кислот в водном растворе / Ю.Э. Кирш, Ю.А. Федотов, Н. Иудина (Смирнова), Д. Артемов, Н.А. Януль, Т.Н. Некрасова // *Высокомолек. соед.* Серия А. – 1991. – Т. 33. – № 5. – С. 1127–1133.
3. А. с. 93053247 Россия. Способ получения композитных первапорационных мембран / Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Семенова С.И., Сmealов В.Т., Смирнова Н.Н., Вдовин П.А., Тимашев С.Ф., Дубяга В.П., Поворов А.А. // Заявлено 22.11.1993. Опубликовано 10.08.1996. Бюл. № 2.
4. Кирш, Ю.Э. Перапорационные свойства разделительных слоев на основе сульфонатсодержащих полифениленфталамидов: роль конфигурационного строения цепи и природы противоионов в разделении водно-органических смесей / Ю.Э. Кирш, П.А. Вдовин, Ю.А. Федотов, К.Н. Платонов, Н.Н. Смирнова, О.Ю. Землянова, С.Ф. Тимашев // *Высокомолек. соед.* Серия Б. – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 890–895.
5. Федотов, Ю.А. Свойства ароматических сульфонатсодержащих сополиамидов / Ю.А. Федотов, Н.Н. Смирнова, Е.А. Емелин, С.С. Гитис, Н.И. Зотова, В.А. Субботин, Л.С. Гитис, Ю.Д. Грудцын // *Высокомолек. соед.* Серия А. – 1997. – Т. 39. – № 7. – С. 1206–1211.
6. Смирнова, Н.Н. Интерполимерные комплексы водорастворимых сульфосодержащих ароматических полиамидов, свойства и применение продуктов на их основе / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кирш // *Пластические массы.* – 1999. – № 2. – С. 29.
7. Смирнова, Н.Н. Свойства пленочных материалов на основе интерполимерного комплекса сульфонатсодержащего ароматического полиамида и алифатических полиаминов / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кирш // *Мембраны.* – 2000. – № 8. – С. 17–20.
8. Смирнова, Н.Н. Реакции интерполимерного взаимодействия с участием сульфосодержащих ароматических полиамидов, свойства и применение образовавшихся продуктов / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кирш // *Высокомолек. соед.* Серия А. – 2001. – Т. 43. – № 7. – С. 1115–1120.
9. Смирнова, Н.Н. Полиэлектролитные комплексы - материалы для разделительных мембран (Часть I) / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов // *Мембраны.* – 2001. – № 12. – С. 25–37.
10. Смирнова, Н.Н. Полиэлектролитные комплексы – материалы для разделительных мембран (Часть II) / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов // *Мембраны.* – 2002. – № 14. – С. 60–67.
11. Смирнова, Н.Н. Влияние строения полианионов ряда ароматических полиамидов, содержащих сульфо- и карбоксильные группы, на свойства полиэлектролитных комплексов и мембран на их основе / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов // *Мембраны.* – 2004. – № 1(21). – С. 29–34.
12. Федотов, Ю.А. Ароматические полиамиды с ионогенными группами: синтез, свойства, области применения / Ю.А. Федотов, Н.Н. Смирнова // *Пластические массы.* – 2008. – № 8. – С. 18–21.

13. Смирнова, Н.Н. Особенности реологического поведения водных растворов ароматических полиамидов с ионогенными группами / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, М.И. Ильин // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2008. – Т. 51. – Вып. 12 – С. 16–20.

14. Смирнова, Н.Н. Взаимодействие сульфатсодержащих ароматических полиамидов с сильно-основным поликатионом в *N, N* - диметилформамиде. Свойства полученных пленочных и мембранных материалов / Н.Н. Смирнова, Е.А. Куприянова, Ю.А. Федотов // *Мембраны.* –2009.–№ 1(41). – С. 3–10.

15. Смирнова, Н.Н. Получение и оценка разделительной способности полиэлектролитных комплексов на основе водорастворимых сополимеров сульфатсодержащих ароматических полиамидов / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2009. – Т. 52. – Вып.11. – С. 38–41.

16. Смирнова, Н.Н. Макромолекулярные реакции между сульфатсодержащими полифениленфталамидами и поли-*N*-(2-аминоэтил)акриламидом в водных средах / Н.Н. Смирнова, А.Ю. Кулагина, Ю.А. Федотов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2010. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 75–78.

17. Смирнова, Н.Н. Газоразделительные мембраны на основе интерполимерных комплексов сульфатсодержащих ароматических полиамидов / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, В.А. Тверской // *Высокомолек. соед.* Серия А: – 2010. – Т. 52. – № 4 – С. 608–614.

18. Смирнова, Н.Н. Влияние температуры на комплексообразование сульфатсодержащих полифениленфталамидов и поли-*N*-(2-аминоэтил)акриламида в водных средах / Н.Н. Смирнова, А.Ю. Кулагина, Ю.А. Федотов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2011. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 32–35.

19. Смирнова, Н.Н. Комплексообразование сульфатсодержащих полифениленфталамидов и поли-*N*-(2-аминоэтил)акриламида в водно-солевых растворах / Н.Н. Смирнова, А.Ю. Кулагина, Ю.А. Федотов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2011. – Т. 54. – Вып. 8. – С. 81–84.

20. Смирнова, Н.Н. Надмолекулярное структурообразование в водных растворах интерполиэлектrolитных комплексов сульфатсодержащих полифениленфталамидов различного строения / Н.Н. Смирнова, Л.А. Ширкин // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* Т. – 2012. – 55. – Вып.4. – С. 79–83.

21. Смирнова, Н.Н. Спектроскопическое исследование взаимодействия сульфатсодержащих полифениленфталамидов с основными красителями в водном растворе / Н.Н. Смирнова, А.Н. Стариков // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2013. – Т. 56. – Вып.3. – С. 60–64.

22. Smirnova, N.N. Sorptive and separation properties of ultrafiltration membranes on the basis of sulfonate-containing polyamide with respect to bovine serum albumin / N.N. Smirnova, Yu.A. Fedotov, I.A. Nebukina // *Eurasian Chemico-Technological Journal.* – 2013. – V. 15. – № 1. – P. 51–56.

23. Смирнова, Н.Н. Модифицированные ультрафильтрационные мембраны на основе сульфатсодержащего полиамида с регулируемыми сорбционными и разделительными свойствами / Н.Н. Смирнова, И.А. Небукина // *Пластические массы.* – 2013. – № 8. – С. 45–50.

24. Смирнова, Н.Н. Влияние природы и концентрации ионогенных групп на сорбционные и разделительные свойства ультрафильтрационных мембран на основе ароматических полиамидов по отношению к лизоциму / Н.Н. Смирнова, И.А. Небукина // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2014. – Т. 14. – Вып. 1. – С. 150–158.

25. Смирнова, Н.Н. Кинетика сорбции и десорбции лизоцима ультрафильтрационными мембранами на основе ароматических полиамидов / Н.Н. Смирнова, И.А. Небукина // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2015. – Т. 15. – Вып. 1. – С. 51–59.

26. Смирнова, Н.Н. Интерполиэлектrolитное комплексообразование как инструмент направленного регулирования механических, сорбционных и диффузионных свойств пленочных материалов / Н.Н. Смирнова, В.И. Волков // *Журнал прикладной химии.* – 2015. – Т. 88. – Вып. 3. – С. 475–483.

Публикации в специализированных журналах и сборниках статей конференций:

1. Волков, В.И. Самодиффузия воды, этанола и их смесей в моно- и бисульфатсодержащих ароматических полиамидах по данным ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля / В.И. Волков, С.А. Корочкова, Ю.А. Федотов, Н.Н. Смирнова, В.Т. Смекалов, Ю.Э. Кириш, С.Ф. Тимашев // *Сб. статей Всероссийской конференции «Структура и молекулярная динамика полимерных систем».* – Йошкар-Ола, 1995. – Ч. 1. – С. 61–64.

2. Смирнова, Н.Н. Интерполимерные комплексы сульфосодержащих ароматических полиамидов в качестве материалов газоразделительных и первапорационных мембран / Н.Н. Смирнова, Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кириш, П.А. Вдовин, В.А. Тверской // *Наука Кубани.* – 2000. – № 5. – С. 75–76.

3. Смирнова, Н.Н. Влияние комплексообразования на сорбционные и диффузионные свойства сульфатсодержащих полифениленфталамидов / Н.Н. Смирнова, В.И. Волков, Ю.А. Федотов,

А.А. Павлов, Е.А. Сангинов, Ю.А. Добровольский // *Сб. статей XV Всероссийской конференции «Структура и молекулярная динамика полимерных систем»*. – Йошкар-Ола, 2008. – Т. 1. – С. 15–21.

4. Смирнова, Н.Н. Исследование процессов образования интерполимерных комплексов сульфонатсодержащих ароматических полиамидов и их сополимеров в смешанных растворителях / Н.Н. Смирнова, Е.А. Куприянова, А.А. Павлов, Ю.А. Федотов // *Сб. статей XV Всероссийской конференции «Структура и молекулярная динамика полимерных систем»*. – Йошкар-Ола, 2008. – Т. 1. – С. 216–221.

5. Смирнова, Н.Н. Влияние состава полимерных композиций на основе ароматических полиамидов на электроповерхностные свойства материалов и их сорбционную активность по отношению к основным и кислотным красителям / Н.Н. Смирнова, М.С. Шашкова, Ю.А. Федотов // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2013. – Т. 3. – № 3. – С. 199–209.

Цитированная литература:

1. Волков, В.В. Мембраны в нанотехнологии / В.В. Волков, Б.В. Мчедlishвили, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3. – № 11–12. – С. 67–100.

2. Павлов, Г.М. Молекулярные характеристики сульфатированного ароматического полиамида на основе изофталевой кислоты / Г.М. Павлов, Е.В. Корнеева, Ю.А. Федотов, Г.Е. Полушина, И.Е. Андреева // *Журнал прикладной химии*. – 1996. – Т. 69. – Вып. 5. – С. 824–828.

3. Лавренко, П.М. Гидродинамическое поведение сульфосодержащего ароматического полиамида в концентрированной серной кислоте / П.М. Лавренко, О.В. Окатова, Д.С. Пикунов, Г.М. Павлов, Ю.А. Федотов // *Высокомолек. соед. Серия А*. – 1995. – Т. 37. – № 8. – С. 1333–1338.

4. Цветков, В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / В.Н. Цветков. – Л.: Наука, 1986. – 379 с.

5. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.

6. Новаторов, А.С. Ионизационное равновесие сульфогрупп в шитой полистирольной смоле / А.С. Новаторов, Я.М. Заграй, Г.В. Карамзина // *Укр. хим. журнал*. – 1980. – Т. 46. – № 9. – С. 5337–5339.

7. Зезин, А.Б. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах / А.Б. Зезин, В.В. Луценко, В.Б. Рогачева В.Б. и др. // *Высокомолек. соед. Серия А*. – 1972. – Т. 14. – № 4. – С. 772–779.

8. Луценко, В.В. Термодинамика кооперативного взаимодействия полиэлектролитов в водных растворах / В.В. Луценко, А.Б. Зезин, Р.И. Калюжная // *Высокомолек. соед. Серия А*. – 1974. – Т. 16. – № 11. – С. 2411–2417.

9. Хиппель, П. Влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул в растворе / П. Хиппель, Т. Шлейх // В кн. Структура и стабильность биологических макромолекул. – М.: Мир, 1973. – 650 с.

10. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.

11. Волков, В.И. Избирательный ионный и молекулярный транспорт в ионообменных мембранах по данным магнитного резонанса: автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук: 05.17.18 / Волков Виталий Иванович. – М., 1994. – 51 с.

12. Тверской, В.А. Строение структурнонеоднородных сульфокатионитовых мембран и их газопроницаемость / В.А. Тверской, В.И. Семенов, Н.В. Шевлякова, А.В. Бузин, Р.А. Замыслов, И.В. Добров // *Высокомолек. соед. Серия А*. – 1987. – Т. 30. – № 12. – С. 2584–2588.

13. Семенова, С.И. Массоперенос пенетрантов, специфически взаимодействующих с полимерными мембранами: автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.06 / Семенова Светлана Ивановна. – М, 1997. – 64 с.

14. Jin, H. Pervaporation dehydration of ethanol by using PEC membranes based on poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium carboxymethyl cellulose / H. Jin, Q. An, Q. Zhao, J. Qian, M. Zhu // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 347. – P. 183–192.

15. Кириш, Ю.Э. Ионообменные мембраны: полимерные материалы, способы формирования, особенности гидратации и электрохимические свойства // *Высокомолек. соед. Серия А*. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 163–170.

16. Вдовин, П.А. Физико-химические принципы формирования композитных первапорационных мембран: дис. канд. хим. наук: 05.17.18 / Вдовин Павел Альбертович. – М, 1996. – 115 с.

17. Shao, P. Polymeric membrane pervaporation / P. Shao, R. Y. M. Huang // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 287. – P. 162–179.

18. Черкасов, А.Н. Экспресс-анализ структуры ультрафильтрационных мембран в ходе их разработки // *Мембраны*. – 2002. – № 14. – С. 3–17.

Подписано в печать 02.07.15.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,86. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.