

**ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ
НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
АРОМАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА,
СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФОНАТНЫЕ И КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

© Н. Н. Смирнова

Владимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
E-mail: smirnovann@list.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2018 г.

После доработки 9 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Получены пленочные мембраны на основе интерполиэлектrolитных комплексов сополиамида, синтезированного из дихлорангидрида изофталевой кислоты и двух диаминов — 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенила и 4,4'-(2,2'-дикарбоновая кислота)-диаминодифенилметила и ряда алифатических полиаминов. Выполнены исследования их механических, сорбционных и массообменных свойств в процессе первапорационного разделения смеси вода–изопропанол. Показана возможность термической сшивки материалов. Изучено влияние амидирования на физико-химические и массообменные свойства пленочных образцов. Рассмотрено изменение разделительных характеристик мембран в зависимости от состава сополиамида. Установлено, что по сочетанию разделительных и транспортных свойств наибольший интерес представляют интерполимерные системы, включающие сополиамид с небольшим (7 мол%) количеством звеньев с карбоксильными группами. Увеличение доли карбоксилсодержащих звеньев в полианионе приводит к росту проницаемости материалов при существенном снижении их селективности. Прочность на разрыв пленочных образцов, изготовленных из интерполиэлектrolитных комплексов, включающих сополиамид, составляет 54–92 МПа.

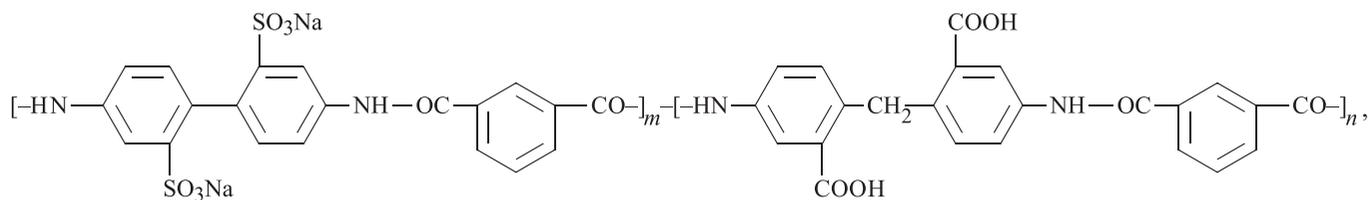
Ключевые слова: интерполиэлектrolитные комплексы, ароматический сополиамид с сульфонатными и карбоксильными группами, гидрофильная первапорация.

DOI: 10.1134/S0044461819020087

Интерполиэлектrolитные комплексы (ИПЭК) образуются в смесях положительно и отрицательно заряженных макромолекул в основном за счет сильных электростатических взаимодействий [1–3]. Их применение весьма широко и разнообразно, что обусловлено рядом физико-химических свойств: нерастворимостью в обычных органических и неорганических растворителях, хорошей прозрачностью, способностью к пластификации водой и электролитами, специфическими, зависящими от влажности материала электрическими свойствами, селективной сорбционной способностью, а также высокой проницаемостью воды и водорастворимых микропримесей и антикоагуляционными свойствами [4–6]. Высокая регулируемая гидрофильность, селективная сорбционная способность и проницаемость определили

значительный интерес к использованию интерполиэлектrolитных комплексных материалов в мембранной технологии. Особенность массообменных свойств мембран на основе ИПЭК связана со специфичностью их строения, обусловленной наличием регулируемого гидрофобно-гидрофильного баланса, и определяется особой структурой воды, реализуемой в этих системах. ИПЭК ведут себя как материалы, «связывающие» воду, аналогично липидным биологическим мембранам [7, 8]. Можно полагать, что преимущества материалов на основе ИПЭК при применении в качестве разделительных и транспортных систем наиболее полно должны проявиться прежде всего в тех мембранных процессах, где используются практически непористые материалы, т. е. в газоразделении, первапорации, диализе [9–18].

Проведенные исследования показали целесообразность использования для изготовления разделительных слоев первапорационных мембран ИПЭК на основе сульфатсодержащих ароматических поли- и сополиамидов [19, 20]. Наряду с типичными для ИПЭК как особого класса соединений факторами регулирования их массообменных свойств, основными из которых являются состав ИПЭК и степень превращения в соответствующей интерполимерной реакции (ИПР), в случае ароматических поли- и сополиамидов в качестве дополнительных инструментов выступают строение диаминного и дихлорангидридного компонентов и состав сополимера, причем вклад последнего фактора может быть определяющим [21, 22]. В связи с этим представлялось интересным изучить процесс комплексобразования в интерполиэлектролитной системе, содержащей алифатические полиамины и сополиамид, синтезированный на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и двух



где $m = 93$, $n = 7$ мол% (ПА-7); $m = 85$, $n = 15$ мол% (ПА-15); $m = 58$, $n = 42$ мол% (ПА-42).

Для получения образцов пленочных мембран использовали сополимер молекулярной массы ~ 40 кДа (отношение средневесовой \overline{M}_w и среднечисленной \overline{M}_n молекулярных масс составило 1.5).

В качестве полиоснований применяли алифатические полиамины: полиэтиленполиамин, ПЭПА (ОАО «Каустик», Россия) (pK_a 8.85) и поли-N-(2-аминоэтил-акриламид), ПАЭАА (ИФОХ НАН Беларуси) ($\overline{M}_w = 6.0 \cdot 10^4$, pK_a 7.10) в виде водного раствора концентрацией 15.3 мас%.

Получение и свойства пленочных мембран. Пленочные материалы получали путем полива предварительно отфильтрованных водно-аммиачных растворов комплексов полиэлектролитов концентрацией 1–2% на зеркально полированную стеклянную подложку. Сушку образцов проводили при комнатной температуре в течение 2 сут. Сшивку пленок осуществляли при температуре 210–240°C в течение 1 ч.

ИК спектры воздушно-сухих образцов регистрировали на ИК спектрометре ФСМ 1202 с Фурье-преобразованием.

Количество натрия в материалах определяли после сжигания навески массой 0.5–1.0 г в муфельной печи при температуре 800°C. Образующийся сухой остаток

диаминов: 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенила и 4,4'-(2,2'-дикарбоновая кислота)-диаминодифенилметила — и рассмотреть эффективность применения полученных материалов в процессах обезвоживания спиртовых растворов. Уникальность рассматриваемых систем определяется двумя моментами. Во-первых, строение полиамида и природа его ионных групп оказывают влияние на гидрофильность материала и формирование в нем транспортных каналов [23]. Во-вторых, наличие в ИПЭК карбоксильных и аминогрупп открывает возможности для термической сшивки материала [4, 24].

Экспериментальная часть

Полимеры и сополимеры. Статистический водорастворимый сополимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и двух замещенных диаминов синтезирован в ОАО «Полимерсинтез» [25]:

растворяли в бидистиллированной воде, концентрацию ионов натрия в растворе определяли методом ААС (спектрометр КВАНТ-Z.ЭТА). Для оценки степени превращения элементный анализ на содержание Na выполняли для поли- и сополиамида и отмытых в водно-органической среде образцов ИПЭК.

Степень превращения θ рассчитывали по формуле

$$\theta = (c_0 - c_k)/c_0,$$

где c_0 — концентрация Na в полианионе ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), c_k — концентрация Na в ИПЭК ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве выполняли на образцах пленок длиной 150 мм и шириной 10 мм при скорости растяжения $50 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Степень набухания пленочных материалов определяли гравиметрическим методом. Предварительно высушенные и доведенные до постоянной массы образцы выдерживали в воде или водно-спиртовой среде в герметично закрытом сосуде при 25°C в течение 24 ч. Расчет степени набухания γ (%) проводили по формуле

$$\gamma = [(m_{\text{вл}} - m_c)/m_c] \cdot 100,$$

где $m_{\text{вл}}$ и m_c — масса соответственно влажного и сухого образца (г).

Для изучения массообменных свойств образцов использовали первапорационную установку. Толщина пленок составила около 10 мкм. Испытания проводили при следующих условиях: остаточное давление в ячейке не более 1.33 кПа, рабочая температура 60°C. Анализ состава исходной смеси и пермеата проводили хроматографическим (Кристалл 5000) и рефрактометрическим (ИРФ-454Б2М) методами. Для полученных образцов рассчитывали поток пермеата I и фактор разделения α :

$$I = (m_{л(к)} - m_{л(н)}) / (t S_{Мб}),$$

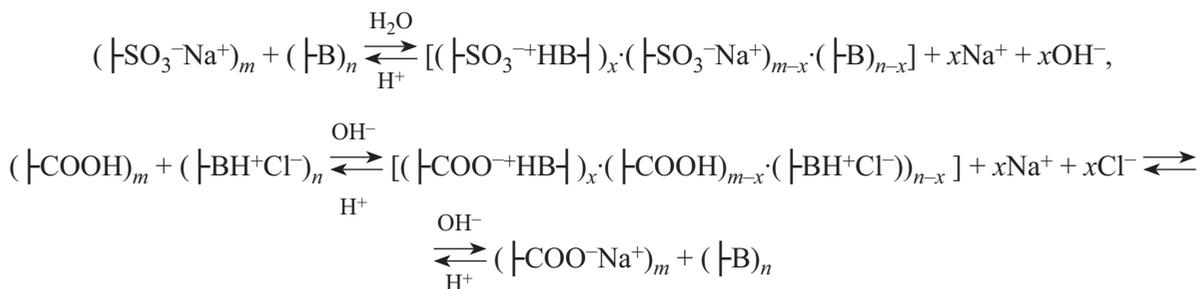
$$\alpha = (c_{в}^{II} / c_{ипс}^{II}) / (c_{в} / c_{ипс}),$$

где $m_{л(к)}$ и $m_{л(н)}$ — масса ловушки с конденсатом и масса ловушки соответственно (кг), t — время экс-

перимента (ч), $S_{Мб}$ — площадь мембраны (m^2), $c_{в}$ и $c_{в}^{II}$ — концентрация воды в исходной смеси и пермеате соответственно (мас%), $c_{ипс}$ и $c_{ипс}^{II}$ — концентрация изопропанола в исходной смеси и пермеате соответственно (мас%).

Обсуждение результатов

Наличие в макромолекулярной цепи сополиамида сульфонатных и карбоксильных групп позволяет представить их взаимодействие с соответствующими функциональными группами полиаминов в виде следующих схем:



где В: $-\text{NH}_2$; >NH ; >N- .

Как показали термодинамические исследования, участие в ИПР сополиамида, содержащего карбоксильные группы, приводит к снижению значений эффективной константы связывания $K_{св}$ (по сравнению с сульфатсодержащим гомополимером). В случае взаимодействия поли-4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-дифениленизофталамида (ПА) и поли-N-(2-аминоэтилакриламида) значение $K_{св}$ [3] для степени

превращения 0.1 составляет 481 ± 24 в расчете на моль-экв функциональных групп полиэлектролитов. Замена в интерполимерной системе ПА на ПА-7 и ПА-42 приводит к снижению $K_{св}$ до 426 ± 30 и 400 ± 15 соответственно.

Данные, представленные на рис. 1 и 2, позволяют оценить характер влияния природы ионных групп полианиона на способность к набуханию материалов на его основе.

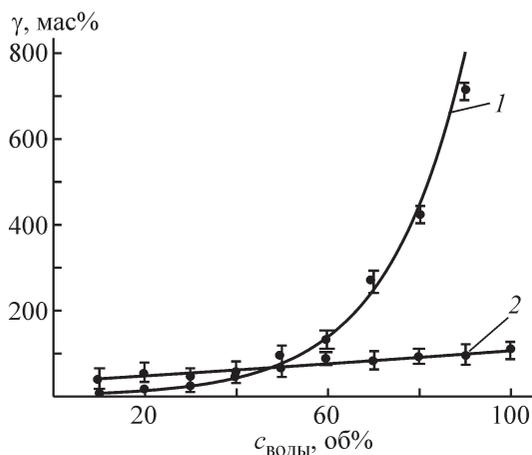


Рис. 1. Изменение степени набухания γ пленок на основе ИПЭК стехиометрического состава ПА–ПАЭАА до (1) и после обработки при рН 2.0 (2).

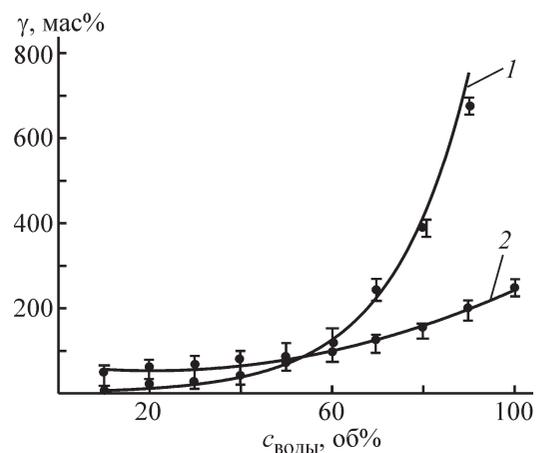


Рис. 2. Изменение степени набухания γ пленок на основе ИПЭК стехиометрического состава ПА-42–ПАЭАА до (1) и после обработки при рН 2.0 (2).

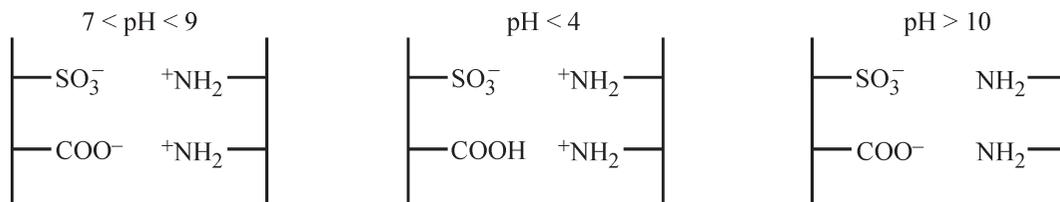


Рис. 3. Влияние рН на характер электростатического взаимодействия ионных групп в интерполимерной системе, содержащей полиамин и сополиамид с сульфогруппами и карбоксильными группами.

Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, характер зависимостей, определяемый взаимодействием свободных ионных групп полиэлектролитов с молекулами воды, для ИПЭК на основе ПА и ПА-42 остается неизменным. Общие положения, касающиеся влияния спиртов на структуру воды в водно-спиртовых смесях и особенностей гидратации сульфогрупп в полиамидах, сформулированы в работах [26–28]. Во-вторых, замена в комплексообразующей системе сульфонатсодержащего полиамида на сополиамид с карбоксильными группами приводит к некоторому снижению гидрофильности материалов, однако обработка в кислой среде позволяет получить образцы, характеризующиеся большей способностью к набуханию в водных средах.

Выявленные закономерности, по всей видимости, обусловлены прежде всего различной способностью к гидратации сульфонатных и карбоксильных групп, что в большей степени проявляется на необработанных образцах. Как показали результаты элементного анализа, при формовании пленок из водно-аммиачных растворов реализуется невысокая степень превращения в ИПР $\theta \sim 0.25$. Обработка материалов в кислой среде является одним из инструментов повышения θ . Подбирая рН раствора и время выдержки в нем материала для систем на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов и алифатических полиаминов, можно добиться повышения степени превращения до ~ 0.7 – 0.8 .

Замена в ИПР сульфонатсодержащего полиамида на сополиамид, включающий карбоксильные группы, приводит к снижению θ , что особенно ярко выражено в кислой среде, когда ионизация карбоксильных групп подавлена (рис. 3). Согласно полученным данным pK_a (K_a — константа ионизации) карбоксильных групп в сополиамиде при $\alpha_i = 0.5$ составляет 5.3.

Известным является тот факт, что часть интерполиэлектролитных солевых связей $-\text{COO}^-\text{NH}_3^+$ (до 80%) может быть преобразована в ковалентные амидные при температурах 170–270°C [3, 4]. Процесс амидирования пленочных образцов сопровождается увеличением интенсивности полос поглощения

«амид I» (валентные колебания $\nu_{\text{C=O}}$) и «амид II» (сопряженные колебания $\nu_{\text{C-N}}$ и $\delta_{\text{N-H}}$) с максимумами 1650 и 1520 cm^{-1} соответственно (рис. 4).

Замена части интерполиэлектролитных солевых связей на амидные приводит к изменению механических и сорбционных свойств материалов. Для ковалентно сшитых образцов наблюдается снижение способности к набуханию γ , некоторое увеличение прочности σ_p и уменьшение способности к деформации ϵ_p (см. таблицу).

Разделительные и транспортные характеристики ИПЭК на основе сополиамида с различным соотношением сульфонатных и карбоксильных групп представлены на рис. 5.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что замена в ИПЭК сульфонатсодержащего гомополимера сополиамидом приводит к изменению массообменных характеристик материалов. Подобная закономерность была выявлена ранее для ИПЭК на основе сополиамидов, синтезированных из дихлорангидрида изофталевой кислоты и двух диаминов — 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенила и 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенилэтилена, а также из 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенила и двух дихлорангидридов —

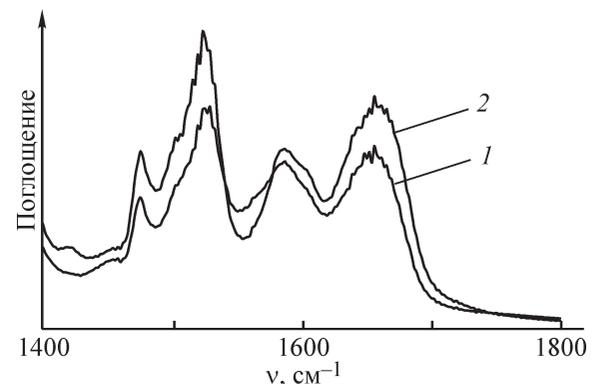


Рис. 4. ИК спектры поглощения пленок на основе интерполиэлектролитного комплекса стехиометрического состава ПА-42–ПАЭАА до (1) и после (2) термической сшивки.

Характеристики материалов на основе интерполиэлектrolитных комплексов стехиометрического состава сополиамида с алифатическими полиаминами

Состав ИПЭК	Условия термической сшивки		Механические свойства		Степень набухания в смеси вода–этанол (50:50 об%), мас%
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	
ПА-42–ПАЭАА	—	—	86 ± 8	5.5 ± 1	80 ± 5
	240	60	92 ± 8	3.5 ± 1	67 ± 8
ПА-42–ПЭПА	—	—	54 ± 4	10 ± 2	65 ± 5
	210	60	60 ± 4	3 ± 1	54 ± 8

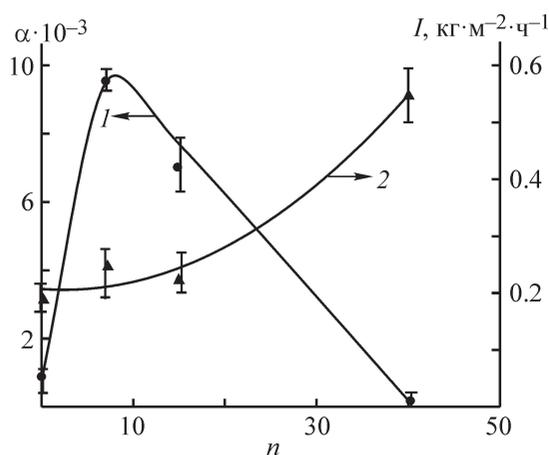


Рис. 5. Влияние состава сополиамида на значение фактора разделения (1) и поток пермеата (2) ИПЭК с ПЭПА по отношению к смеси изопропанол–вода (88:12 мас%).

изофталевой и терефталевой кислот [22, 29]. Было высказано предположение, что состав сополиамида оказывает влияние на конфигурацию «ионогенных» (организованных ионными группами) транспортных каналов и трансляционную подвижность в них молекул воды, о чем, в частности, свидетельствует характер зависимости коэффициентов самодиффузии этого компонента. В целом коэффициенты самодиффузии воды в случае сополиамидов демонстрировали более высокие значения по сравнению с гомополимерами. Удалось установить, что для ИПЭК на основе ароматических полиамидов, несмотря на существенное различие растворимости компонентов водно-спиртовой смеси, вклад диффузионной составляющей в значение фактора разделения может быть решающим [21].

Для рассматриваемых в настоящей работе материалов по сочетанию разделительных и транспортных свойств наиболее интересными являются интерполимерные системы, включающие сополиамид с не-

большим количеством звеньев с карбоксильными группами. В этом случае в условиях формирования образцов реализуется меньшая (по сравнению с сульфонатсодержащим гомополимером) степень превращения, что приводит к росту сорбционной активности материалов по отношению к молекулам воды и, по всей видимости, увеличивает их трансляционную подвижность. Значительное увеличение доли карбоксилсодержащих звеньев в полианионе приводит к возрастанию потока пермеата при существенном снижении значений фактора разделения. Можно полагать, что рост содержания невзаимодействующих ионных групп в интерполимерных системах способствует снижению в них плотности межмакромолекулярных солевых связей. В результате образующаяся структура становится менее упорядоченной, что сопровождается расширением «ионогенных» транспортных каналов и увеличением проницаемости материалов. В свою очередь возросший поток воды способствует переносу органических молекул, что и снижает селективность образцов. Амидирование образцов приводит к снижению потока (в среднем на 15–20%) при практически неизменном значении фактора разделения.

Выводы

Интерполиэлектrolитные системы способны демонстрировать высокую эффективность в разделительных процессах, протекающих по механизму растворение–диффузия, что прежде всего обусловлено уникальностью их строения, заключающейся в наличии регулируемого гидрофобно-гидрофильного баланса. Полученные в работе результаты показали целесообразность использования в качестве одного из компонентов интерполиэлектrolитного комплекса сульфонатсодержащего ароматического сополиамида. К достоинствам интерполиэлектrolитных

комплексов, включающих этот полианион, следует отнести хорошие механические характеристики и возможность направленного регулирования разделительных свойств материалов не только путем подбора оптимального состава полимерной композиции и условий протекания соответствующей ИПР, но и за счет изменения состава сополимера. На основе интерполиэлектролитного комплекса полиэтиленполиамина и сополиамида, синтезированного из дихлорангидрида изофталевой кислоты и двух диаминов — 4,4'-(2,2'-дисульфат натрия)-диаминодифенила и 4,4'-(2,2'-дикарбоновая кислота)-диаминодифенилметила получены пленочные материалы, для которых значения потока и фактора разделения смеси вода–изопропанол составляют $\sim 0.25 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $\sim 9.3 \cdot 10^3$.

Автор выражает искреннюю благодарность Ю. А. Федотову, П. А. Вдовину, К. Н. Платонову, В. Ю. Чухланову за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] Thüinemann A. F., Müller M., Dautzenberg H., Joanny J.-F., Löwen H. // *Adv. Polym. Sci.* 2004. V. 166. P. 113–171.
- [2] Кабанов В. А. // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5–24.
- [3] Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state. I. Principles and theory / Ed. M. Müller. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. 229 p.
- [4] Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials / Eds G. Decher, J. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 543 p.
- [5] Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state. II. Application aspects / Ed. M. Müller. Berlin; Heidelberg: Springer, 2014. 264 p.
- [6] *Advances in biomaterials for biomedical applications* / Eds A. Tripathi, J. S. Melo. Singapore: Springer, 2017. 545 p.
- [7] Membrane hydration: the role of water in the structure and function of biological membranes / Ed. E. A. Disalvo. New York; Dordrecht; London: Springer, 2015. 284 p.
- [8] Permeability of biological membranes / Ed. G. Banfalvi. Switzerland: Springer, 2016. 263 p.
- [9] Zhumadilova G. T., Gazizov A. D., Bimendina L. A., Kudaibergenov S. E. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 2985–2989.
- [10] Oliveira H. C. L., Fonseca J. L. C., Pereira M. R. // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2008. V. 19 (2). P. 143–160.
- [11] Jin H., An Q.-F., Zhao Q., Qian J., Zhu M. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 347. P. 183–192.
- [12] Xu J., Gao C., Feng X. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 352. P. 197–204.
- [13] Zhao Q., An Q.F., Ji Y., Qian J., Gao C. // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 379. P. 19–45.
- [14] Li Y., Jia H., Cheng Q., Pan F., Jiang Z. // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 304–312.
- [15] Han G. L., Gong Y., Zhang Q. G., Zhu A., Ye M. L., Liu Q. L. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 447. P. 246–252.
- [16] Wang X.-S., An Q.-F., Liu T., Zhao Q., Hung W.-S., Lee K.-R., Gao C.-J. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 452. P. 73–81.
- [17] Joseph N., Ahmadiannamini P., Hoogenboom R., Vankelecom I. F. J. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 1817–1831.
- [18] Petrova V. A., Orekhov A. S., Chernyakov D. D., Baklagina Yu. G., Romanov D. P., Kononova S. V., Volod'ko A. V., Ermak M., Klechkovskaya V. V., Skorik Yu. A. // *Crystallograph. Report.* 2016. V. 61. N 6. P. 945–953.
- [19] Кириш Ю. Э., Вдовин П. А., Федотов Ю. А., Платонов К. Н., Смирнова Н. Н., Землянова О. Ю., Тимашев С. Ф. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1997. Т. 39Б. № 5. С. 890–895.
- [20] Смирнова Н. Н., Федотов Ю. А. // *Мембраны.* 2004. № 1 (21). С. 29–34.
- [21] Кириш Ю. Э., Вдовин П. А., Федотов Ю. А., Семенова С. И., Платонов К. Н., Тимашев С. Ф. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1996. Т. 38А. № 2. С. 330–334.
- [22] Смирнова Н. Н. // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 3. С. 364–371 [Smirnova N. N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 404–411].
- [23] Смирнова Н. Н., Волков В. И. // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 3. С. 475–483 [Smirnova N. N., Volkov V. I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 3. P. 480–487].
- [24] Bernabé P., Peniche C., Argüelles-Monal W. // *Polym. Bull.* 2005. V. 55. P. 367–375.
- [25] Федотов Ю. А., Ильин М. И., Гитис С. С., Субботин В. А., Валгин С. В. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1995. Т. 37Б. № 11. С. 1929–1931.
- [26] Кириш Ю. Э., Тимашев С. Ф. // *Мембраны.* 1999. № 1. С. 15–46.
- [27] Тимашев С. Ф., Гладких С. Н. // *ДАН ССР.* 1982. Т. 262. № 3. С. 656–661.
- [28] Кириш Ю. Э. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1993. Т. 35А. № 3. С. 163–170.
- [29] Волков В. И., Павлов А. А., Федотов Ю. А., Маринин А. А. // *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 10. С. 1868–1875 [Volkov V. I., Pavlov A. A., Fedotov Yu. A., Marinin A. A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. V. 84. N 10. P. 1705–1711].