

На правах рукописи

ЕРШОВА ЮЛИЯ НИКОЛАЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.06 Высокмолекулярные соединения
02.00.04 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор **Бурмистров Владимир Александрович**

Научный консультант:

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор

Койфман Оскар Иосифович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор **Заиков Геннадий Ефремович**

Доктор химических наук, ст. н. с. **Телегин Феликс Юрьевич**

Ведущая организация:

ФГУП «Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения», г. Иваново

Защита состоится « 13 » декабря 2010 г. в ____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153012, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан « 12 » ноября 2010г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтетические мембраны, выступающие в роли селективного барьера, широко используются при опреснении морской воды, разделении дисперсных систем и химических веществ, для выделения редкоземельных элементов, в гемодиализе крови и других областях. Сложившиеся к настоящему времени представления о механизме транспорта молекул и ионов через диффузионные мембраны позволяют в ряде случаев прогнозировать, какие химическое строение и супрамолекулярная структура полимера будут оптимальными для решения поставленных задач. Достижение требуемых характеристик мембран возможно посредством их модификации или синтеза новых полимеров. Однако следует учитывать, что синтез новых полимеров является трудоемким и дорогостоящим процессом. Модификация используется для повышения селективности и проницаемости мембран, либо придания им специфических свойств.

Особое место среди модифицирующих добавок занимают макроциклы, такие как порфирины, фталоцианины и их металлокомплексы, являющиеся синтетическими аналогами ряда биологически активных веществ, в частности, хлорофилла и гема, выполняющих основополагающую роль в процессах фотосинтеза и переноса кислорода. Несмотря на ряд несомненных достоинств порфиринов, есть весьма существенный недостаток – исключительно низкая растворимость, как в воде, так и в большинстве органических растворителей.

В связи с этим наиболее перспективной является проблема инкапсулирования порфиринов за счет макромолекулярной сольватации и физического связывания с полимерной матрицей без образования ковалентной связи. В то же время получаемые объекты можно рассматривать как перспективные синтетические модели клеточных мембран и биологических порфириносодержащих субстратов (гемоглобин и хлорофилл), способные к селективному транспорту низкомолекулярных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010гг., мероприятие 1, тема № 1.2.05, 1.1.10 и грантов РФФИ 05-03-08103-офи-а (2005-2006гг.) «Разработка эффективных разделительных и каталитических мембран путем допирования макроциклами полимерных матриц» и 05-03-32738-а (2005-2007гг.) «Мембранный катализ макрогетероциклическими комплексами, инкорпорированными в полимерные матрицы».

Целью работы является установление закономерностей влияния макрогетероциклических соединений на сорбционные и диффузионные свойства полимерных мембран с регулируемой гидрофильностью.

Для реализации поставленной цели требуется решить ряд конкретных задач:

- поиск оптимальных условий введения макрогетероциклов в гидрофильные полимерные матрицы на основе изучения реологических свойств растворов;
- выявление особенностей влияния макрогетероциклических модификаторов на сорбцию и диффузию воды в мембранах на основе диацетата целлюлозы;
- обоснование экспериментальных закономерностей влияния полимерных и макрогетероциклических модификаторов на сорбционные и диффузионные характеристики неорганических кислот в диацетатцеллюлозных мембранах.

Научная новизна работы. Впервые реализован подход, заключающийся в обеспечении стерических ограничений со стороны полимерной матрицы по отношению к агрегированию слаборастворимых макроциклических добавок в

процессе удаления растворителя в ходе сухого формования гидрофильных диффузионных мембран. Установлены особенности влияния гидрофильных полимеров, используемых в качестве модификаторов, на реологические свойства растворов диацетата целлюлозы. Впервые выявлены закономерности влияния природы модификатора на сорбционные и диффузионные свойства диацетатцеллюлозных мембран по отношению к воде и водным растворам минеральных кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3).

Практическая значимость работы. Получен обширный массив экспериментальных данных по реологии растворов диацетата целлюлозы, модифицированных гидрофильными полимерами (оксипропилцеллюлоза, хитозан, поливинилформаль) в смешанных растворителях, необходимый для практической реализации получения мембран методом сухого формования. Разработан способ введения макрогетероциклических соединений в полимерную матрицу, обеспечивающий их высокое содержание в молекулярно-дисперсном состоянии, доступность по отношению к водным растворам солей, кислот, щелочей и способность вступать в реакции протонирования, депротонирования, аксиальной координации и комплексообразования. Диацетатцеллюлозные пленки, модифицированные макрогетероциклами, могут быть использованы в качестве барьерных слоев интегральных мембран.

Впервые обнаружена возможность широкого регулирования кислотной проницаемости и селективности диффузионных мембран на основе диацетата целлюлозы путем варьирования структуры макрогетероциклических и высокомолекулярных модификаторов.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на: IX научн. школе-конференции по органической химии (Москва, 2006); Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейлштейна до современности» (С.-Петербург, 2006); Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007» (Москва, 2007); III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008); III Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии – в производство» (Иваново, 2008); VIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); V Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2009); IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2009).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 12 печатных работах, в том числе 3 статьях, рекомендованных перечнем ВАК, а также в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, состоит из 4 глав, включает 45 рисунков, 23 таблицы, список литературы содержит 172 источника.

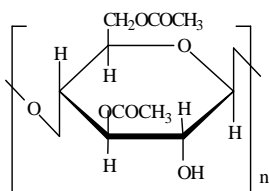
Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту и выводы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

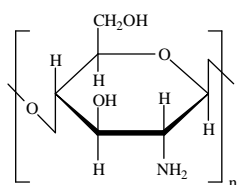
Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность проведенных исследований.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены вопросы, связанные со структурными особенностями синтетических мембран и мембранных процессов разделения смесей. Анализ научной и патентной литературы позволил описать критерии оптимального выбора полимеров и сополимеров для изготовления мембран и способы их формования для мембранных процессов в зависимости от условий эксплуатации. Освещены вопросы влияния реологии полимерных растворов на способы формования и транспортные свойства мембран. Представлены модели оценки параметров вязкого течения растворов и диффузионного переноса в полимерных материалах. На основании литературных данных обоснован выбор модификаторов, как макроциклической, так и полимерной природы, и способов модификации мембран, в частности, инкорпорирования макрогетероциклов в полимерные матрицы.

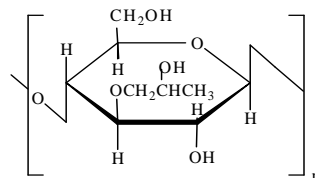
Во второй главе (экспериментальная часть) приведена краткая характеристика физико-химических свойств объектов исследования: полимеров, используемых в качестве, как основного компонента, так и модифицирующей добавки, а также макрогетероциклических соединений: тетрафенилпорфин (ТФП), замещенные ТФП: тетракис-(4-гептилокси)-фенилпорфин (ГОТФП), тетракис-(4-гексадецилокси)-фенилпорфин (ГДОТФП), тетракис-(4-нитро)-фенилпорфин (НТФП), тетракис-(4-амино)-фенилпорфин (АТФП), тетра-*трет*-бутил-фталоцианин (ТБФЦ); симметричный ди-*трет*-бутилзамещенный макрогетероцикл (ТБМГЦ).



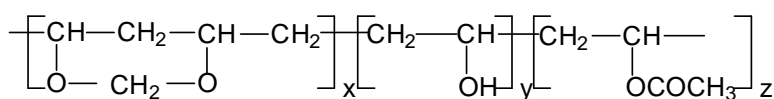
диацетат целлюлозы (ДАЦ)
ст. ацетилирования 54,08%
Молек. масса (ДАЦ) = 25,5тыс.



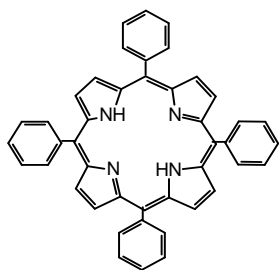
хитозан (ХТЗ)
ст. деацетилирования 75-85%
Молек. масса (ХТЗ) = 105тыс.



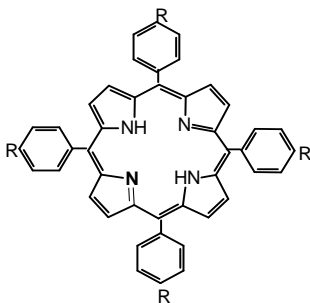
оксипропилцеллюлоза (ОПЦ)
ст. связ. пропиленоксида 32-40%
Молек. масса (ОПЦ) = 370тыс.



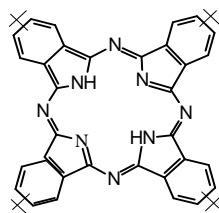
поливинформаль (ПВФ), где $x:y:z=17:7:1$



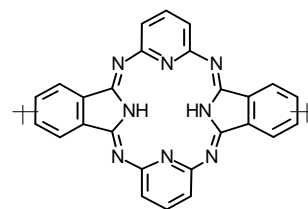
ТФП



замещенные ТФП



ТБФЦ



ТБМГЦ

Подробно рассматриваются схемы экспериментальных установок и методики эксперимента: исследования реологических свойств растворов полимеров, формования полимерных мембран из растворов, исследования

кинетики набухания и проницаемости водяных паров, а также диффузии неорганических кислот через полимерные мембраны. Представлены расчетные формулы для определения активационных параметров вязкого течения растворов, степени набухания полимерных образцов, коэффициентов влагопроницаемости, диффузии и сорбции водяных паров мембранами, коэффициентов проницаемости, растворимости, диффузии и активационных параметров переноса неорганических кислот в полимерных мембранах. Приведена оценка погрешностей измерения физических величин.

В третьей главе представлен анализ результатов проведенной работы.

В ходе исследования реологических свойств растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) установлено, что растворы ДАЦ в уксусной кислоте (УК) ведут себя как ньютоновские жидкости (рис.1), за исключением наиболее высоковязких растворов (15%). Удовлетворительная сходимость вискозиметрических параметров бинарной системы ДАЦ-УК с результатами ранних работ позволила использовать полученные данные в качестве исходных для обоснования реологических особенностей модификации растворов диацетата целлюлозы.

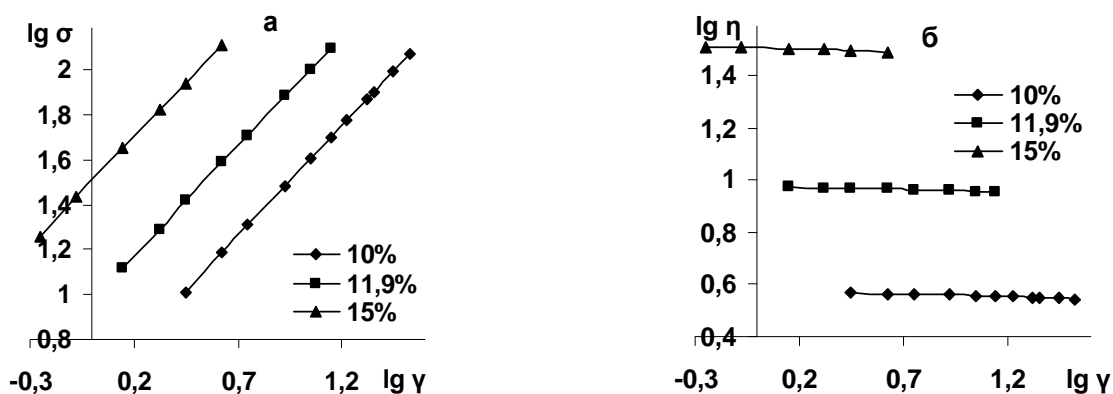


Рис. 1. Логарифмические зависимости напряжения сдвига (а) и вязкости (б) растворов ДАЦ (различной концентрации) в УК от скорости сдвига при $T=298,15K$

Известно, что одним из эффективных способов регулирования свойств пленок является изменение свойств формовочных растворов посредством введения в них низкомолекулярных жидкостей, меняющих термодинамическое сродство растворителя к полимеру. В качестве осадителей использовали воду и тетрахлорэтан.

Однако ряд исследований показал, что, во-первых, использование воды в качестве термодинамически плохого растворителя ДАЦ нецелесообразно, поскольку введение воды в раствор ДАЦ-УК незначительно изменяет вязкость вплоть до достижения 30% содержания, т.е. до расслаивания системы на две фазы. При этом зависимость вязкости раствора ДАЦ в смеси УК-вода от содержания последней в растворе носит экстремальный характер с максимумом при 20% содержании воды. Во-вторых, попытки введения порфиринов как в бинарную систему ДАЦ-УК, так и в трехкомпонентную ДАЦ-УК-вода с последующим формованием диффузионных мембран не позволили обеспечить достаточно высокое содержание макроцикла в полимерной матрице (до 5%_{масс.}) без агрегации модифицирующей добавки.

Введение 50% тетрахлорэтана (ТХЭ) способствует повышению вязкости раствора ДАЦ в 1,5 раза, но без расслоения системы на фазы (т.е. без потери термодинамической устойчивости), что является предпосылкой формирования структурно однородных диффузионных мембран. Растворы ДАЦ в смеси УК-ТХЭ независимо от содержания последнего характеризуются незначительным

отклонением от поведения ньютоновских жидкостей, как и в случае растворов ДАЦ в УК и ДАЦ в смеси УК-вода.

Для всех исследуемых растворов ДАЦ зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ являются строго прямолинейными с коэффициентом линейной корреляции более 0,999, что позволило рассчитать активационные параметры вязкого течения растворов согласно уравнению Френкеля-Эйринга, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Значения активационных параметров течения растворов ДАЦ_(11,9% масс) в смеси УК и ТХЭ с различным содержанием последнего при T=298,15K

Содержание ТХЭ, %	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К
0	28,36	45,61	57,9
10	28,56	46,02	58,6
30	29,13	48,08	63,6
50	29,82	49,43	65,8
60	29,86	48,48	62,5
70	28,30	45,64	58,2
80	30,56	52,26	72,8

Анализ данных свидетельствуют о заметном повышении, как энтальпии, так и энтропии активации при увеличении содержания “плохого” растворителя в системе. Вероятно, ослабление сольватирующей способности бинарного растворителя УК–ТХЭ с увеличением содержания последнего способствует увеличению плотности контактов между макромолекулами, сопровождающееся повышением жесткости цепей и удлинением термодинамического сегмента. Эти процессы при формировании мембран, модифицированных макроциклами, могут скомпенсировать рост соотношения макроцикл:растворитель в первичном растворе и обеспечить кинетические (пространственные) затруднения нежелательному агрегированию слаборастворимых макрогетероциклических соединений матрицей жесткоцепного полимера (ДАЦ).

Таким образом, на основе исследования реологических свойств растворов ДАЦ в смешанных растворителях были определены оптимальные условия введения макрогетероциклов в полимерную матрицу в количествах, недостижимых в случае обычных растворов в низкомолекулярных растворителях (для тетрафенилпорфина до 5%_{масс.}). При этом макроцикл сохраняет молекулярно-дисперсное состояние, о чем свидетельствуют близость полос поглощения электронных спектров порфирина как в растворах, так и пленках, и значений коэффициентов экстинкции, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики электронных спектров поглощения ТФП в растворе и диацетатцеллюлозной пленке при T=298,15K

Среда	C _{ТФП} , моль/л	Полоса поглощения I		Полоса поглощения II	
		λ , нм	lg ϵ	λ , нм	lg ϵ
Этанол-этилацетат	$1,46 \cdot 10^{-4}$	647,7	3,57	511,4	4,18
ДАЦ	$1,27 \cdot 10^{-2}$	648,1	3,63	514,3	4,01
ДАЦ	$2,54 \cdot 10^{-2}$	646,8	3,68	515,5	4,23

Спектрофотометрический анализ мембран, полученных методом сухого формирования из растворов ДАЦ в смеси УК–ТХЭ, модифицированных тетрафенилпорфином показал, что макроцикл, иммобилизованный полимерной матрицей, доступен по отношению к растворам кислот, солей, щелочей и способен вступать в реакции протонирования, аксиальной координации и комплексообразования (рис. 2-4).

При этом термодинамическая и кинетическая эффективность контакта макрогетероцикла, введенного в мембрану, с водными растворами будет определяться гидрофильностью полимерной матрицы.

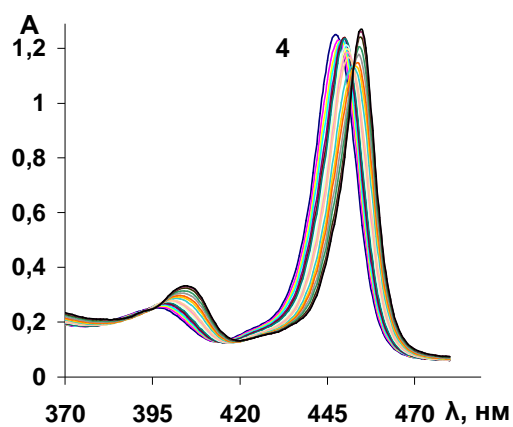
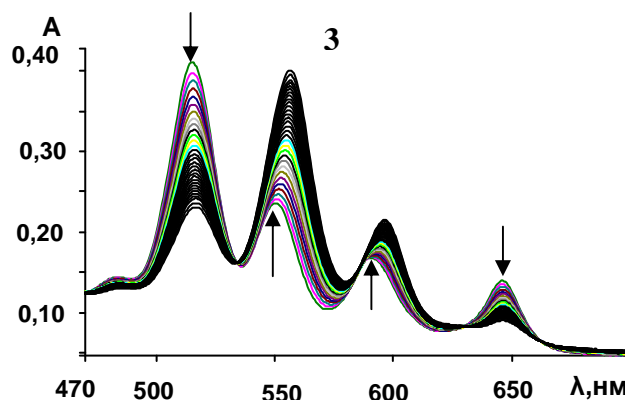
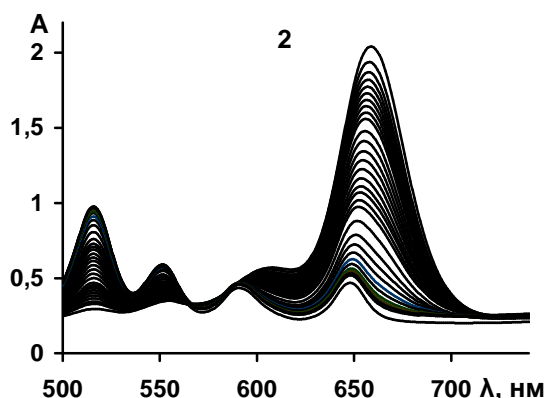


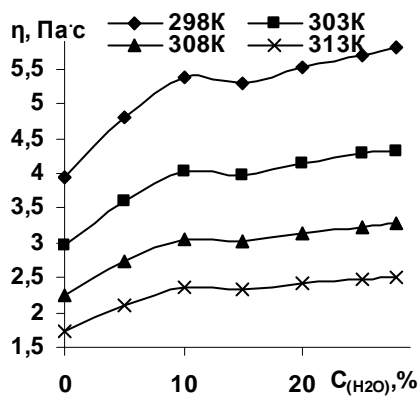
Рис. 2. Эволюция электронных спектров поглощения H_2TRP (ТФП), введенного в ДАЦ мембрану, при контакте с раствором кислоты (протонирование) $pH=1$ в течение 2ч. при $T=298,15K$

Рис. 3. Эволюция электронных спектров поглощения $(AcO)CrTRP$, введенного в ДАЦ мембрану ($C=2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при контакте с водным раствором Im ($C=1,52 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в течение 4ч. при $T=298,15K$

Рис. 4. Эволюции электронных спектров поглощения при комплексообразовании H_2TRP ($C_{H_2TRP}=3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с $Zn(OAc)_2$ ($C=9,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в смеси этанол(50%)-хлороформ в течение 2ч при $T=298,15K$

Регулирование гидрофильности матрицы ДАЦ осуществляли гидрофильными полимерами, выступающими в роли модифицирующих добавок: ОПЦ, ХТЗ и ПВФ.

Введение ОПЦ (0,5%) не изменяет характера течения растворов ДАЦ в УК,



отмеченного слабым отклонением от ньютоновского режима, и особенностей экстремального влияния воды на вязкость растворов ДАЦ (рис.5). Модификация оксипропилцеллюлозой способствует сдвигу максимума в сторону меньших концентраций воды наряду с растворами ДАЦ в смеси УК и воды, что, по-видимому, связано с двояким влиянием воды: как термодинамически плохого растворителя ДАЦ и хорошего для ОПЦ. Этой же причиной обусловлен сложный характер изменения активационных параметров течения растворов в присутствии ОПЦ (табл. 3).

Рис. 5. Зависимости вязкости растворов ДАЦ, модифицированных ОПЦ (0,5%), в смеси УК и воды от содержания последней при $T=298 \div 313K$

Тем не менее, модификация оксипропилцеллюлозой растворов ДАЦ в смеси УК и воды не приводит к существенным изменениям реологических параметров формовочных растворов и расслаиванию систем, поэтому может рассматриваться как приемлемый способ регулирования гидрофильности мембран на основе ДАЦ, модифицированных макрогетероциклами.

Таблица 3. Значения активационных параметров течения растворов ДАЦ в смеси УК и воды с различным содержанием последней при T=298,15K

C _(воды) , %	Р-р ДАЦ(10%)-УК-Н ₂ O			Р-р ДАЦ(9,5%)-ОПЦ(0,5%)-УК-Н ₂ O		
	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К
0	26,04	43,05	57,1	26,21	42,57	54,9
5	26,18	41,74	52,2	26,71	42,44	52,8
10	26,40	42,16	52,9	27,00	43,03	53,9
15	26,67	42,02	51,5	26,93	42,34	51,7
20	26,97	41,99	50,4	27,05	42,69	52,5
25	27,12	41,48	48,2	27,12	43,03	53,4

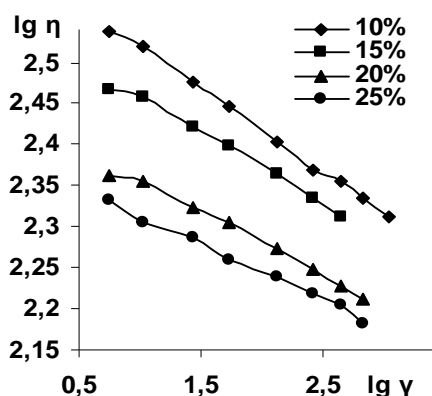


Рис. 6. Логарифмические зависимости вязкости растворов ДАЦ-ХТЗ(2%) в смеси УК и воды с различным содержанием последней от скорости сдвига при T=298,15K

Такое поведение растворов, возможно, связано с вероятностью образования

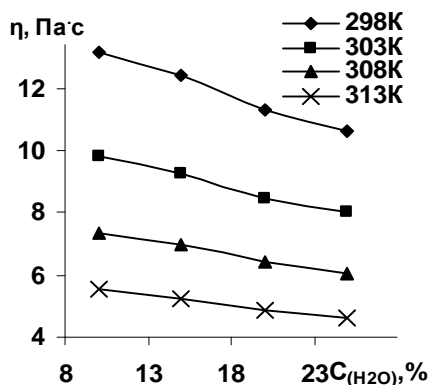


Рис. 7. Зависимости вязкости растворов ДАЦ, модифицированных ХТЗ (2%) в смеси УК и воды от содержания последней при T=298÷313K

Таблица 4. Значения активационных параметров течения растворов ДАЦ-ХТЗ, в смеси УК и воды с различным содержанием последней при T=298,15K

C _(воды) , %	Р-р ДАЦ(9,5%)-ХТЗ(0,5%)-УК-Н ₂ O			Р-р ДАЦ(8%)-ХТЗ(2%)-УК-Н ₂ O		
	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К
5	27,70	43,32	52,4	-	-	-
10	27,80	42,82	50,4	29,21	44,91	52,7
15	27,49	42,72	51,1	29,03	44,38	51,5
20	27,61	42,27	49,2	28,81	43,53	49,4
25	27,69	42,26	48,9	28,67	42,82	47,5

Анализ реологических параметров системы ДАЦ-ПВФ-УК-ТХЭ

свидетельствует о слабом влиянии режимов деформации на вязкость. Замена части ДАЦ на полиацеталь приводит к заметному повышению вязкости. В то же время было установлено, что в области концентраций ПВФ 50-60% (по отношению к массе полимеров) система расслаивается на две фазы, что характеризуется минимумом на зависимостях $\eta=f(C_{\text{ПВФ}})$ (рис.8) и проявляется в оптической неоднородности растворов. При этом температурные зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ остаются прямолинейными во всей области составов, что позволило рассчитать активационные параметры вязкого течения.

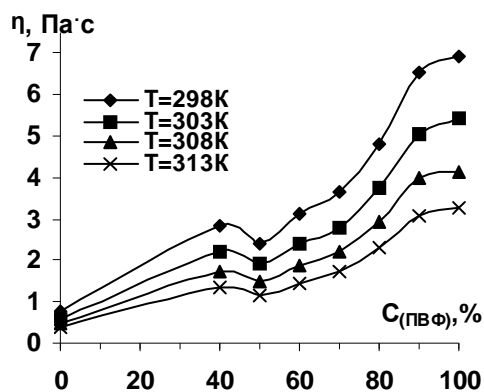


Рис. 8. Зависимости вязкости растворов ПВФ-ДАЦ в смеси УК и ТХЭ от содержания ПВФ при T=298÷313K

Таблица 5. Активационные параметры течения растворов ПВФ-ДАЦ в смеси УК и ТХЭ с различным соотношением полимеров при T=298,15K

Соотношение ПВФ - ДАЦ, %	ΔG_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔH_{BT}^\ddagger , кДж/моль	ΔS_{BT}^\ddagger , Дж/моль·К
ПВФ(100%)	27,60	38,83	37,7
ПВФ(70%)-ДАЦ(30%)	26,01	38,47	41,8
ПВФ(60%)-ДАЦ(40%)	25,62	38,78	44,2
ПВФ(50%)-ДАЦ(50%)	25,62	37,53	42,0
ПВФ(40%)-ДАЦ(60%)	25,39	37,99	42,3
ДАЦ(100%)	22,18	39,27	57,3

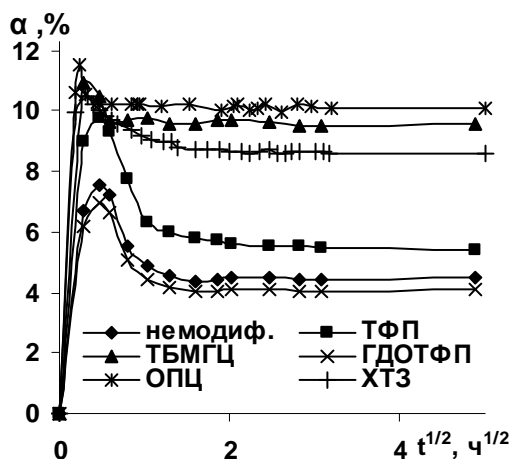
Попытки сухого формования мембран показали, что растворы ПВФ с содержанием ДАЦ от 10 до 30% не теряют термодинамическую устойчивость по мере удаления растворителя и могут быть использованы для получения однородных пленок с сохранением необходимой жесткости после контакта с водой, в отличие от пленок, сформованных из индивидуальных растворов ПВФ. В этом случае ДАЦ рассматривается как конструкционная добавка для матрицы ПВФ.

В результате исследований реологических свойств растворов ДАЦ были определены оптимальные условия формирования и модификации мембран, что дало возможность оценить их диффузионные свойства.

Известно, что механизм диффузионного транспорта электролитов в существенной степени определяется интенсивностью взаимодействия воды и полимерных материалов. При исследовании сорбционной способности модифицированных образцов ДАЦ установлено, что химическая природа введенной добавки не изменяет аномально-экстремальный вид кинетических кривых (рис. 9), но по-разному влияет на водопоглощение образцов (табл. 6).

Аномалия кинетики набухания мембран, вероятно, связана, как с природой и поведением полимера в воде (с его пластификацией и расстекловыванием), так и с условиями формирования образцов, в результате чего образуется и стабилизируется

стеклообразное состояние полимера с нарушенной сеткой водородных связей.



Введение исследуемых модификаторов в мембраны на основе ДАЦ приводит к повышению их сорбционной способности, за исключением случая модификации ГДОТФП (табл. 6). Такое влияние добавки, вероятно, обусловлено гидрофобной природой, длиной боковых заместителей и их симметрией, способствующие повышению плотности упаковки макромолекул и тем самым приводят к уменьшению значений степеней набухания.

Рис. 9. Кинетические кривые набухания немодифицированных образцов ДАЦ и в присутствии модификаторов при $T=298,15K$

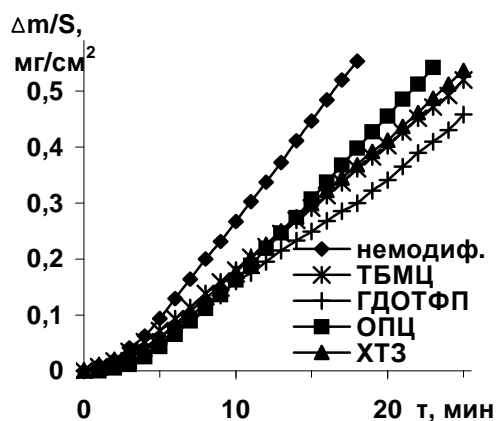
Таблица 6. Степень набухания пленочных образцов диацетата целлюлозы в присутствии модификаторов при $T=298,15K$

Наименование модификатора	Содержание модификатора, %	Степень набухания, %		
		α_{\max}	$\alpha_{\text{равн}}$	$\alpha_{\max} - \alpha_{\text{равн}}$
немодиф.	—	7,58	4,45	3,13
ТФП	0,6	9,79	5,40	4,39
ГДОТФП	0,6	6,95	4,08	2,87
АТФП	0,6	9,23	7,96	1,27
НТФП	0,6	10,08	8,38	1,70
ТБФЦ	0,6	9,90	8,33	1,57
ТБМГЦ	0,6	10,91	9,57	1,34
ОПЦ	5,0	11,55	10,11	1,44
ХТЗ	5,0	10,50	8,64	1,86
ПВФ	70,0	13,79	12,81	0,98

Значительный результат повышения сорбционной способности в ряду макроциклов наблюдаются при введении ТБМГЦ (табл. 6), обусловленный наличием двух замещенных звеньев пиридина, способствующих дополнительному связыванию молекул воды за счет образования водородных связей.

Высокие показатели набухания по отношению ко всем исследуемым добавкам проявляют образцы, модифицированные ОПЦ и ПВФ (табл. 6). Рост доли ОН-групп в элементарном звене полимера, снижение полярности заместителя и наличие разветвленности у цепных молекул способствует ослаблению межмолекулярных связей и повышению их гибкости, что, вероятно, и приводит к росту степени набухания полимерных образцов. Тем не менее, следует отметить, что эффекты при введении модификаторов различной природы коррелируют с их гидрофильностью и не меняют кардинально кинетику набухания.

В связи с этим особый интерес вызывает исследование переноса воды в ДАЦ мембранах. Отмечено, что введение модификатора в полимерную матрицу ДАЦ не влияет на вид кинетических кривых влагопроницаемости образцов, состоящих из нестационарного участка в начальный момент времени и установившегося режима, для которого характерна линейная зависимость количества проникших водяных паров от времени с высоким коэффициентом корреляции (рис.10). Наибольшие значения проницаемости водяных паров характерны для немодифицированных диацетатцеллюлозных мембран. Модификация мембран макрогетероциклами способствует снижению влагопроницаемости образцов, что может свидетельствовать



о факте упорядочивания структуры при введении добавок (табл.7).

Анализ данных таблицы 7 свидетельствует о том, что модификация мембран на основе ДАЦ макроциклическими соединениями приводит к незначительному изменению коэффициентов влагопроницаемости образцов и подтверждает предположение о том, что процесс проницаемости водяных паров обусловлен природой полимерной матрицы.

Рис. 10. Временные зависимости количества водяных паров, прошедших через ДАЦ мембраны в присутствии модификаторов при T=298,15K

Таблица 7. Коэффициенты влагопроницаемости (P), диффузии (D) и сорбции (σ) водяных паров в мембранах на основе ДАЦ при T=298,15K

Наименование модификатора	$P \cdot 10^7$, мм мг/см ² ·с·Тор	$P \cdot 10^{17}$, м ⁴ /с·Н	$D \cdot 10^{12}$, м ² /с	$\sigma \cdot 10^5$, м ² /Н
немодиф.	4,97	2,90	0,87	3,33
ТФП	4,15	2,41	0,65	3,71
НТФП	4,77	2,77	1,06	2,61
АТФП	3,74	2,17	0,70	3,10
ГДОТФП	3,55	2,06	1,22	1,69
ТБМГЦ	3,62	2,12	0,95	2,23
ТБФЦ	3,70	2,15	0,44	4,89
ОПЦ	3,57	2,09	0,34	6,15
ХТЗ	2,33	1,58	0,21	7,52
ПВФ	2,27	1,32	0,40	3,30

Важнейшей характеристикой любой мембраны является ее способность к переносу ионов или молекул. Поэтому рассмотрение вопроса диффузии и проницаемости кислот является чрезвычайно важным с практической точки зрения и обуславливает вопрос выбора кислот в качестве объекта исследования.

При исследовании кинетики переноса минеральных кислот (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃) через модифицированные и немодифицированные диацетатцеллюлозные мембраны, установлено, что природа диффузанта (кислоты) и введенного модификатора не влияет на характер кинетических кривых (рис. 11).

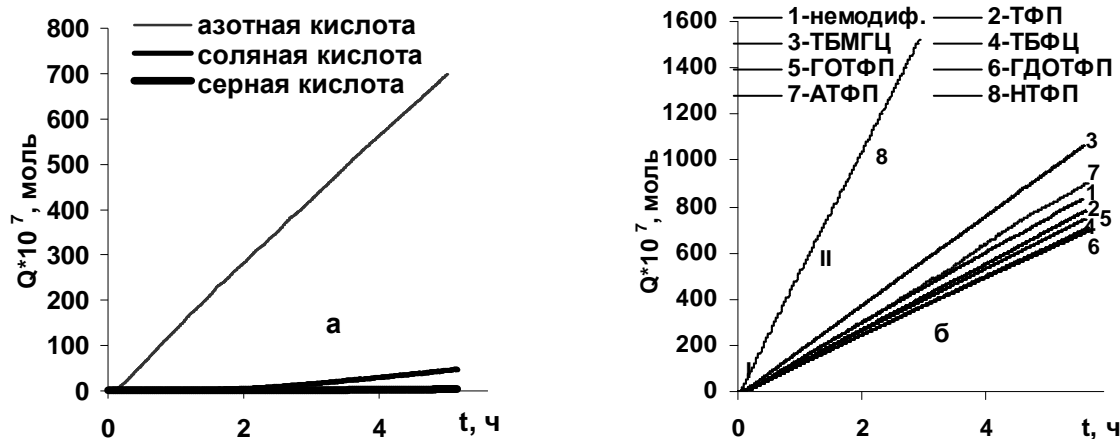


Рис. 11. Временные зависимости: (а)–количества кислоты разной природы, прошедшей через немодифицированные ДАЦ мембраны; (б)–количества азотной кислоты, прошедшей через ДАЦ мембраны и в присутствии модификаторов при T=298,15K

На кинетических кривых (рис. 11) можно выделить как начальный криволинейный участок (I), так и область стационарного переноса (II), характеризующаяся строгой прямолинейностью с высоким коэффициентом корреляции (более 0,999) и используемая для расчета коэффициентов проницаемости кислот.

Анализ коэффициентов проницаемости кислот (табл. 8) свидетельствует о том, что скорость проницаемости ДАЦ мембран вне зависимости от структуры модификатора для исследованных кислот увеличивается в ряду $H_2SO_4 < HCl < HNO_3$. Исключение составляют мембраны, модифицированные ХТЗ. Экспериментально установлено, что по отношению к растворам H_3PO_4 мембраны являются непроницаемыми, что, вероятно, связано с размером и природой аниона кислоты.

Таблица 8. Коэффициенты проницаемости и активационные параметры переноса растворов кислот через немодифицированные мембран ДАЦ и в присутствии модификаторов при $T=298,15K$

Наименование модификатора	0,1М раствор HNO_3			0,1М раствор HCl			0,1М раствор H_2SO_4		
	$P \cdot 10^{14}$, м ² /с	E_a , кДж/моль	$-\ln P_0$	$P \cdot 10^{14}$, м ² /с	E_a , кДж/моль	$-\ln P_0$	$P \cdot 10^{14}$, м ² /с	E_a , кДж/моль	$-\ln P_0$
немодиф.	72,18	17,69	20,804	9,23	34,10	16,249	0,37	67,36	6,201
ТФП	70,54	12,76	22,832	13,25	25,01	19,558	0,98	58,71	8,748
ГОТФП	63,40	25,62	17,747	12,19	29,01	18,030	0,42	72,59	3,834
ГДОТФП	57,61	25,93	17,716	58,26	24,76	18,176	3,54	61,60	6,111
АТФП	77,87	22,27	18,891	36,01	23,78	19,056	0,36	68,60	5,549
НТФП	303,70	25,94	16,053	114,83	14,62	21,593	1,66	53,15	10,279
ТБФЦ	59,39	22,52	19,063	19,08	13,18	23,967	непроницаемы		
ТБМГЦ	92,41	23,95	18,042	–	–	–	–	–	–
ОПЦ	10,52	36,54	15,109	–	–	–	–	–	–
ХТЗ	208,70	16,50	20,202	4,81	26,44	19,959	63,52	21,39	19,422
ПВФ	5431,10	21,34	15,011	2893,1	32,92	10,936	1257,30	9,54	21,245

Установлено, что проницаемость растворов азотной кислоты через мембраны ДАЦ слабо зависит от природы макроциклов за исключением НТФП, введение которого в полимер в 4-5 раз ускоряет процесс протонного переноса. Эти же тенденции сохраняются и для транспорта соляно- и сернокислых растворов. Такое влияние добавки, вероятно, связано с сильным электроакцепторным воздействием четырех нитрогрупп. Однако максимальное значение проницаемости серной кислоты отмечено при введении ГДОТФП (табл. 8).

Значительный рост скорости переноса минеральных кислот по сравнению с немодифицированными образцами ДАЦ (в 75 раз) наблюдаются в мембранах с ПВФ (табл. 8), что может быть обусловлено различиями в строении полимеров.

При исследовании проницаемости минеральных кислот для всех образцов отмечено, что с ростом температуры происходит повышение значений коэффициентов проницаемости. Логарифмические зависимости проницаемости от обратной температуры, характеризуются строгой линейностью с коэффициентом корреляции более 0.98, что позволило рассчитать параметры активационного переноса кислот через мембраны (табл. 8).

Представления о модели активированной диффузии позволяют сделать предположения о возможной причине ускорения диффузионного переноса при введении модификаторов в матрицу ДАЦ. Циклическое строение и наличие внутрициклических атомов азота макроциклов могут осуществлять роль «микроросты» и способствовать образованию связей с протонами, что приводит

к ускорению их переноса и, соответственно, к росту коэффициентов проницаемости, что согласуется с данными, представленными в таблице 8.

Анализ коэффициентов селективности, представленных в таблице 9 позволяет установить, что природа модификатора оказывает существенное влияние на селективность переноса кислот через мембраны на основе ДАЦ.

Таблица 9. Коэффициенты селективности диацетатцеллюлозных мембран по отношению к растворам азотной, соляной и серной кислот при $T=298,15K$

Наименование модификатора	Селективность мембран		
	$P_{HCl}/P_{H_2SO_4}$	$P_{HNO_3}/P_{H_2SO_4}$	P_{HNO_3}/P_{HCl}
немодиф.	25	195	8
ТФП	14	72	5
ГОТФП	29	151	5
ГДОТФП	16	16	1
АТФП	100	216	2
НТФП	69	183	3
ТБФЦ	-	-	3
ХТЗ	0,1	3	43
ПВФ	3	4	2

Обнаружено, что максимальная селективность наблюдается для АТФП, а минимальная – для ГДОТФП. Необходимо отметить, что среди представленных модификаторов АТФП обладает максимальной основностью, а ГДОТФП – максимальной гидрофобностью. Образцы на основе ПВФ наряду с высокими коэффициентами проницаемости не обладают селективностью по отношению к исследуемым кислотам, в отличие от ДАЦ мембран, модифицированных ХТЗ, которые обеспечивают максимальное разделение азотной и соляной кислот. Количественная оценка селективности мембран, модифицированных как макрогетероциклическими соединениями, так и гидрофильными полимерами, может служить инструментом регулирования переноса кислот путем создания мембран из модифицированных полимерных слоев, обладающих различной избирательностью по отношению к анионам минеральных кислот.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка влияния растворителей различной природы и гидрофильных полимерных модификаторов на реологию растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ). В результате анализа реограмм и активационных параметров показано, что уровень вязкости и аномальный характер течения растворов смесей полимеров определяется интенсивностью специфических межцепных взаимодействий, эффективными регуляторами которых являются наличие воды и температура. Показано, что наибольшими возможностями управления реологией формовочных растворов на основе ДАЦ является бинарный растворитель уксусная кислота-тетрахлорэтан.

2. На основании анализа реологических параметров растворов ДАЦ в бинарных смесях растворителей предложен подход к формованию диффузионных мембран, содержащих макрогетероциклы, заключающийся в обеспечении существенного увеличения вязкости и жесткости полимерной матрицы, компенсирующем ухудшение сродства растворителя по отношению к добавке в результате испарения уксусной кислоты как термодинамически хорошего протонирующего растворителя. Показано, что реализация этого метода введения макрогетероциклических соединений в полимер обеспечивает их высокое содержание в молекулярно-дисперсном состоянии и доступность по отношению к водным реагентам. Спектрофотометрически зафиксировано протекание

реакций протонирования, депротонирования, комплексообразования и аксиальной координации с участием тетрафенилпорфина и его металлокомплекса, инкорпорированных в полимерную матрицу.

3. Установлены особенности влияния порфиринов, фталоцианинов и их аналогов, а также гидрофильных полимеров (оксипропилцеллюлоза, хитозан, поливинилформаль) на сорбцию воды полимерными мембранами. Показано, что введение добавок как полимерной, так и макроциклической природы приводит к увеличению максимальной и равновесной степени сорбции мембран, за исключением самого гидрофобного макроцикла – тетра(4-гексадецилоксифенил)порфина, при этом характер кинетических кривых набухания остается экстремальным.

4. Методом Дайнеса-Баррера исследована кинетика влагопереноса через диффузионные мембраны на основе ДАЦ, модифицированные полимерами и макрогетероциклами, рассчитаны коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции воды. Установлено, что модификация макрогетероциклами оказывает слабое влияние на кинетику влагопереноса, которая определяется, в основном, свойствами полимерной матрицы.

5. Потенциометрическим методом изучено влияние макрогетероциклов и гидрофильных полимерных модификаторов на проницаемость диацетатцеллюлозных мембран по отношению к водным растворам минеральных кислот. Показано многократное ускорение протонного транспорта при модификации полимера малыми (0,6% масс.) добавками тетра(4-нитрофенил)порфина. Установлена возможность широкого регулирования кислотной проницаемости путем варьирования структуры макрогетероциклического модификатора.

6. Рассчитаны коэффициенты проницаемости и селективности полимерных мембран по отношению к растворам минеральных кислот. Выявлено существенное влияние природы модификатора на селективность трансмембранного переноса. Показано, что максимальная селективность $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ достигается при модификации мембран тетра(4-аминофенил)порфином, тогда как максимальное разделение азотной и соляной кислот обеспечивает диффузионная мембрана ДАЦ-хитозан.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1 Белокурова, А.П. “Набухание диацетата целлюлозы, модифицированного макроциклическими соединениями, в воде и разбавленных растворах азотной кислоты” / А.П. Белокурова, А.А. Щербина, М.К. Исляйкин, С.А. Сырбу, **Ю.Н. Ершова**, В.А. Бурмистров // Пластические массы. 2007. - №7. - С. 17 - 19.

2. Белокурова, А.П. “Кинетика влагопроницаемости и набухания в воде и азотной кислоте диацетата целлюлозы, модифицированного макроциклическими соединениями” / А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, **Ю.Н. Ершова**, С.А. Сырбу, О.И. Койфман // Изв. Вузов “Хим. и хим. технология”. 2008. - Вып.6. - Т.51. - С. 41 - 44.

3. **Ершова, Ю.Н.** “Особенности диффузионного переноса минеральных кислот через мембраны на основе диацетата целлюлозы, модифицированные макрогетероциклическими соединениями” / Ю.Н. Ершова, И.В. Новиков, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Изв. Вузов “Хим. и хим. технология”. 2009. - Вып. 9. - Т.52. - С. 135 - 137.

4. Бурмистров, В.А. “Особенности протонного транспорта через диффузионные полимерные мембраны, модифицированные макроциклами” / В.А. Бурмистров, **Ю.Н. Ершова**, И.П. Трифонова, М.К. Исляйкин, О.И. Койфман // IX научн. школа-конференция по органической химии. Тезисы докладов. Москва, 2006. - С.149.

5. Бурмистров, В.А. “Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах” / В.А. Бурмистров, И.П. Трифонова, В.Д. Кононов, **Ю.Н. Ершова**, О.И.

Койфман // Труды междунар. конф. «Органическая химия от Бутлерова до Бейлштейна до современности», С.-Петербург, 2006. - С. 105.

6. Бурмистров, В.А. «Влияние макрогетероциклов на протонный транспорт в диффузионных мембранах на основе диацетата целлюлозы» / В.А. Бурмистров, **Ю.Н. Ершова**, С.А. Сырбу, О.И. Койфман // Всероссийская научная конференция «Мембраны-2007». Тезисы докладов. Москва, 2007. - С. 148.

7. **Ершова, Ю.Н.** «Особенности влагопроницаемости композиционных мембран на основе ацетата целлюлозы и хитозана» / Ю.Н. Ершова, А.П. Белокурова, И.М. Липатова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Полимерные композиционные материалы и покрытия. Материалы III междунар. научно-техн. конференции. Сборник тезисов. Ярославль, 2008. - С. 101.

8. **Ершова, Ю.Н.** «Кинетика набухания и влагопроницаемости диацетата целлюлозы, модифицированного хитозаном и гидроксипропилцеллюлозой» / Ю.Н. Ершова, А.П. Белокурова, Н.Л. Печникова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // III Междунар. научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии – в производство». Сборник тезисов. Иваново, 2008. - С. 51 - 52.

9. **Ершова, Ю.Н.** «Особенности реологии растворов на основе смесей диацетата целлюлозы и хитозана» / Ю.Н. Ершова, П.В. Сингин, И.В. Новиков, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // III Междунар. научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии – в производство». Сборник тезисов. Иваново, 2008г. - С. 99.

10. Сингин, П.В. «Особенности реологии раствора поливинилформала и диацетата целлюлозы в бинарной смеси растворителей» / П.В. Сингин, **Ю.Н. Ершова**, И.В. Новиков, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // VIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». Сборник тезисов. Казань, 2009. - С. 233.

11. **Ершова, Ю.Н.** «Особенности реологии растворов на основе диацетата целлюлозы в присутствии гидрофильного полимера оксипропилцеллюлозы / Ю.Н. Ершова, П.В. Сингин, И.В. Новиков, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // V Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Сборник тезисов. С.-Петербург, 2009. - С. 90.

12. **Ершова, Ю.Н.** «Формирование диффузионных полимерных мембран на основе смесей поливинилформала и диацетата целлюлозы» / Ю.Н. Ершова, П.В. Сингин, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // IV Всеросс. научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров». Сборник тезисов. Иваново, 2009. - С. 60.

Автор выражает искреннюю благодарность за содействие и помощь при выполнении работы: д.х.н., проф. Исляйкину М.К., д.х.н., проф. Семейкину А.С., д.х.н., проф. Сырбу С.А., д.х.н., ст.н.с. Майзлишу В.Е., к.х.н., доц. Белокуровой А.П.

Ответственный за выпуск

Ершова Ю.Н.