

## ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

Матушкина Н.Н. ©

Кандидат химических наук, кафедра физической химии, химический факультет,  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

### Аннотация

Изучены первапорационные свойства мембран на основе гомополимеров ароматических сульфонатсодержащих полиамидов, а также их статистического сополимера и механической смеси полимеров. Показано, что незначительные различия в конфигурации макромолекул гомополимеров при включении бензольных колец в полимерную цепь через мета- или пара-положение, а также площадь мембраны изменяют транспортные свойства мембран по отношению к водно-органическим растворам.

**Ключевые слова:** ароматические полиамиды, сорбция, первапорация.

**Keywords:** aromatic polyamides, sorption, pervaporation.

### Введение

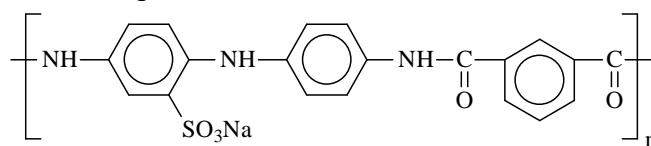
Для разделения водно-органических систем в качестве мембранных материалов несомненный интерес представляют ароматические сульфонатсодержащие полиамиды, которые являются умеренно гидрофильными из-за наличия полярных групп и одновременно за счет их диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия жесткоцепными полимерами, что должно благоприятно влиять на селективность массопереноса [1, 18].

Цель работы – изучение транспортных свойств мембран из ароматических сульфонатсодержащих полиамидов при разделении модельной смеси изопропанол – вода в зависимости от тонких различий в структуре полимера и некоторых условий реализации процесса

### Объекты исследования и эксперимент

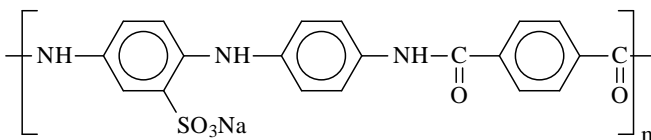
Объектами исследования были ароматические сульфонатсодержащие полиамиды, полученные на ЗАО НТЦ «Владипор».

ПА–1



поли-N-изофталойл-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин

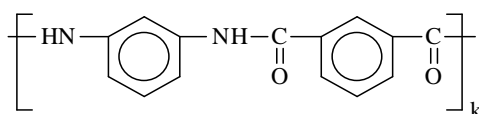
ПА–2



поли-N-терефталойл-2'-натрийсульфонато-4,-4'-диаминодифениламин

ПА–3 статистический сополимер ПА – 1 и ПА – 2, взятый в мольном соотношении 3:2

ПА–4



поли-N-изофталойл-1,3- диаминофениламин

**ПА-5** статистический сополимер ПА – 1 и ПА – 4 в мольном соотношении 1:1

**ПА-6** механическая смесь ПА – 1 и ПА – 4 в мольном соотношении 1:1

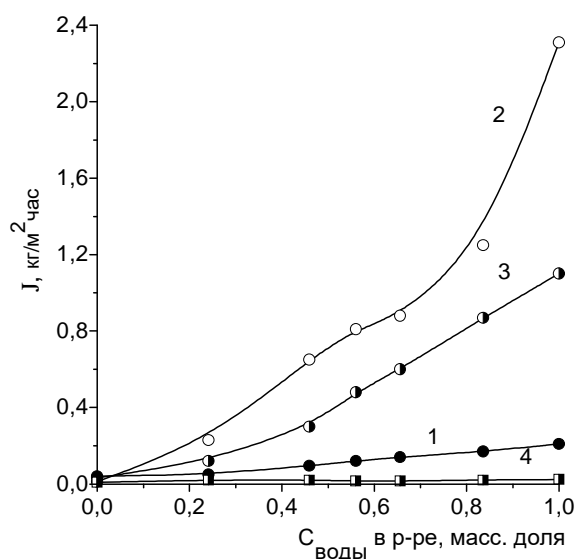
Толщина пленок составляла 40 – 50 мкм, разнотолщинность  $\pm 5\%$ . Прочность на разрыв пленок ПА-1 составляла 38.0 Мпа, ПА-2 – 56.0 Мпа.

Эксперименты по первапарации смесей вода – изопропанол проводили при 20°C в режиме испарения в вакуум. Прошедшие через мембрану пары конденсировались в ловушке охлаждаемой жидким азотом. Для расчета плотности потока ( $J$ ) определяли массу сконденсированного вещества, различие в составе пермеата ( $C_{\text{воды в паре}}$ ) и исходного раствора ( $C_{\text{воды в р-ре}}$ ) характеризовало селективность разделения.

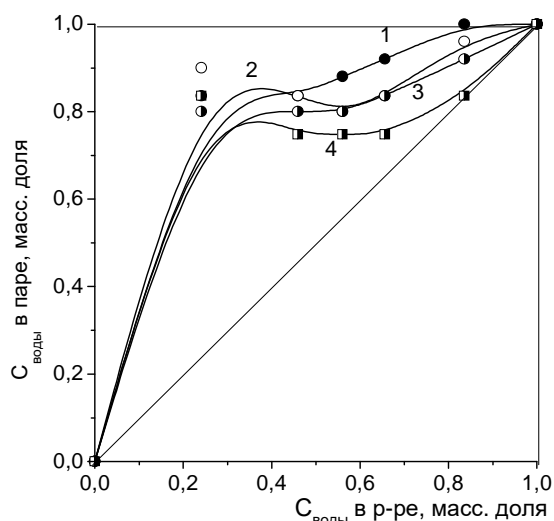
### Результаты и их обсуждение

В структурно-неоднородных полимерах существуют пути преимущественного массопереноса низкомолекулярных веществ, так называемые транспортные каналы, связанные с характером агрегации макромолекул в надмолекулярной структуре, наличием в ней локальных областей пониженной плотности, спецификой взаимодействия диффузанта с адсорбционными центрами. Изменение ориентации бензольного кольца в ароматических сульфонатсодержащих полиамидах при одинаковом химическом составе изменит конфигурацию цепей, расстояние между зарядами, гибкость полимерной цепи и другие параметры, что повлияет на их транспортные свойства.

На рис. 1 приведены данные по первапарационному разделению водных растворов изопропанола через пленки из ароматических полиамидов. Из представленных данных видно, что величины плотностей потоков (рис. 1а) через изученные пленки различаются. Объясняется тем, что в ПА – 1 заместители в бензольном кольце расположены в мета-положении и макромолекулы с изофталевой компонентой находятся в конформации сильно вытянутого заряженного клубка и их поведение характерно для гибкоцепных полиэлектролитов. В ПА – 2 заместители в бензольном кольце расположены в пара-положении и макромолекулы с терефталевой компонентой находятся в конформации стержнеобразной молекулы и в большей степени способны к надмолекулярной структурной организации [2, 890].



а



б

*Рис. 1.* Плотности потоков (а) и диаграммы первапорационного разделения (б) водно-спиртовых смесей на пленках из ароматических полиамидов: **1** (ПА – 1); **2** (ПА – 2), **3** (ПА – 3), **4** (ПА – 5).

Величина плотности потока для ПА – 3 имеет, примерно, среднее значение плотностей потоков для ПА – 1 и ПА – 2, поскольку ПА – 3 представляет собой статистический сополимер этих гомополимеров. При замене в сополимере одного из гомополимеров, содержащих ионогенные группы на гомополимер без ионогенных групп, наблюдается значительное понижение проницаемости, поскольку именно сульфогруппы в подобных полиамидах отвечают за влагопоглощение [3, 330; 4, 25]. Это видно при сравнении величины плотностей потоков сополимеров ПА – 3 и ПА – 5 (рис. 1а, кривые 3 и 4).

Влияние ориентации бензольного кольца на процесс массопереноса иллюстрирует диаграмма разделения (рис.1б). Самая высокая селективность наблюдается у ПА – 1, а самая низкая – у ПА – 5. Можно предположить, что в ПА – 1 реализуется наиболее плотная упаковка макромолекул в надмолекулярной структуре, по сравнению с другими образцами, и как следствие, низкая проницаемость и лучшая селективность. В случае с ПА - 5 играет роль отсутствие в одной из составных частей сополимера сульфогрупп.

Транспортные свойства изучаемых в работе полиамидов зависят от того является ли материал мембраны статистическим сополимером двух гомополимеров или представляет собой механическую смесь этих гомополимеров [4, 25], а также от площади изучаемой мембраны [5, 149]. Связано это с тем, что надмолекулярная структура аморфно-кристаллических полимеров, используемых в качестве мембран для жидкофазного разделения, находится в термодинамически метастабильном и кинетически заторможенном состоянии. При набухании полимерные сегменты приобретают дополнительную кинетическую подвижность, приводящую к интенсификации релаксационных процессов с различными характерными временами и, следовательно, к структурной перестройке полимерной матрицы. Набухшие области полимера испытывают напряжения сжатия вследствие наличия по соседству более жестких ненабухших областей, а вакуумно-плотная фиксация пленок в мембранной установке затрудняет их усадку, поэтому возникновение и релаксация нестационарных внутренних напряжений не будут одинаковыми на пленках различной площади.

Как следует из данных на рис. 2, мембраны большей площади из сополимера обладают не только более высокой проницаемостью, но и лучшей селективностью. Из ИК-спектров известно [6, 1667], что адсорбционными центрами воды являются катионы натрия, сульфогруппа, амидная группа, а спирты предпочтительно сорбируются в окрестностях карбонильных фрагментов —С=О амидных групп. Если считать, что транспортные каналы в основном формируются последовательностью доступных для молекул пермеата соответствующих адсорбционных центров, то приходим к выводу, что у спирта и воды они различные, и изменение внешних условий по-разному может влиять на проводимость транспортных каналов. В частности внутренние напряжения, имеющиеся по выше названным причинам, в мембранах меньшей площади могут в большей степени подавлять проводимость гидрофильных «водных» каналов, чем «спиртовых».

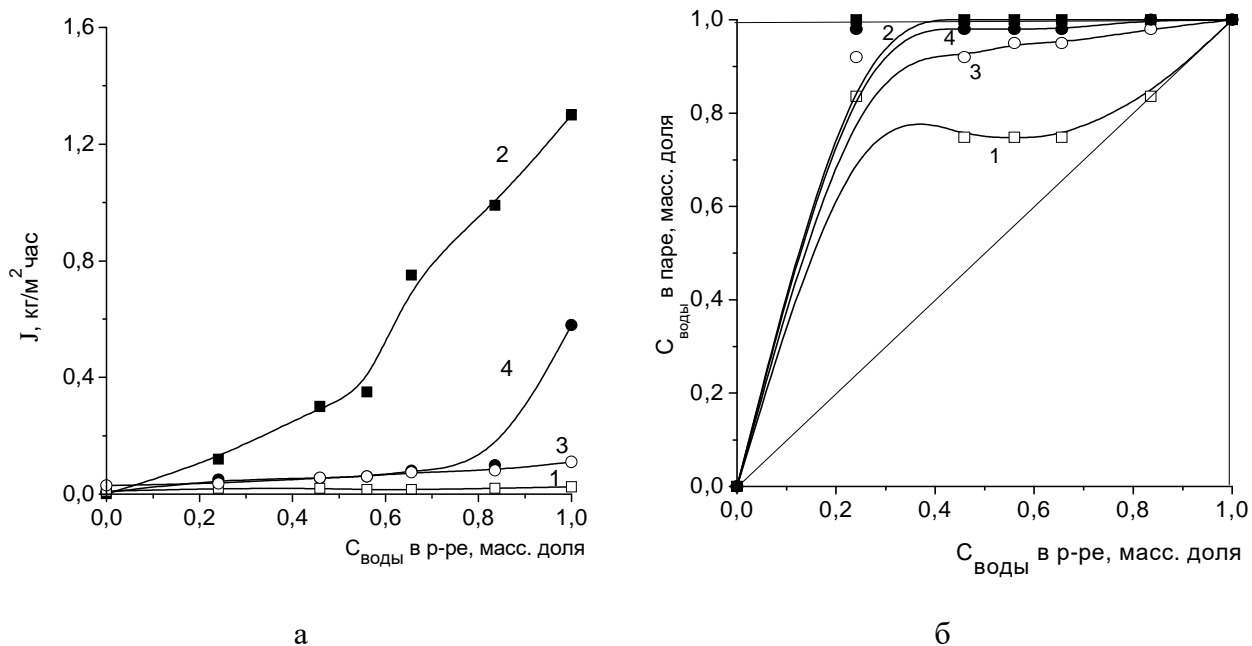


Рис. 2. Плотности потоков (а) и диаграммы первапорационного разделения (б) водно-спиртовых смесей на пленках из ароматических полиамидов различной площади: ПА – 5: **1** –  $2 \text{ см}^2$ , **2** –  $20 \text{ см}^2$ ; ПА – 6: **3** –  $2 \text{ см}^2$ , **4** –  $20 \text{ см}^2$

ПА – 6, представляющий собой механическую смесь гомополимеров, входящих в состав ПА – 5, имеет более плотную упаковку надмолекулярных образований, что следует из уменьшения трансмембранных потоков и отсюда меньшего влияния механических напряжений в мембранах различной площади на проницаемость и селективность.

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что на транспортные свойства мембран из ароматических сульфатсодержащих полиамидов сложным образом влияют конфигурация полимерной цепи, ее надмолекулярная структура, а также площадь мембраны.

Автор выражает благодарность Ю.А. Федотову за предоставленные полимерные материалы

### Литература

1. Ю.А. Федотов, Н.Н. Смирнова – Ароматические полиамиды с ионогенными группами: синтез, свойства, области применения // Пластические массы. – 2008. – С 18 – 21.
2. Ю.Э. Кирш, П.А. Вдовин, Ю.А. Федотов, К.Н. Платонов., Н.Н. Смирнова, О.Ю. Землянова, С.Ф. Тимашев – Первапорационные свойства разделительных слоев на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов // Высокомолек. соед. Б. – 1997. – Т.39. – №5. – С.890-895.
3. Ю.Э. Кирш., П.А. Вдовин, Ю.А. Федотов, С.И. Семенова, К.Н. Платонов, С.Ф.Тимашев – Избирательность и проницаемость сульфатсодержащего полиамидного диффузионного слоя первапорационной мембраны в разделении водно-органических смесей // Высокомолек. соед. А. – 1996. – Т.38. – №2. – С.330-334.
4. Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кирш – Сульфосодержащие ароматические полиамиды // Мембраны. Сер. крит. технологии. – 2000. – №5. – С. 17-25.
5. Е.П. Агеев, Н.Н. Матушкина, Ю.А. Федотов – Особенности нестационарного и стационарного массопереноса через первапорационные мембраны на основе ароматических сульфосодержащих полиамидов // Коллоид. журн. – 2003. – Т.65. – №2. – С.149-155
6. В.В. Валуев, О.Ю. Землякова, Н.В. Семина, Ю.А. Федотов, Ю.Э. Кирш, С.Ф. Тимашев – Сорбционные свойства сульфатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68. – № 9. – С. 1667-1672.