

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



ДУЛМАЕВ СЕРГЕЙ ЭДУАРДОВИЧ

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
И.М. Давлетбаева

КАЗАНЬ – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Борорганические полимеры и полиолы	12
1.2 Разветвлённые борорганические полиолы в синтезе полиуретанов	18
1.3 Паропроницаемость полимерных материалов	24
1.3.1 Паропроницаемые полиуретаны.....	25
1.4 Первапорационные полимерные мембраны.....	27
1.4.1 Полиуретановые материалы в качестве первапорационных мембран ...	40
1.4.2 Показатели эффективности известных полимерных первапорационных мембран	42
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1 Характеристика исходных веществ.....	48
2.2 Синтез исходных веществ	50
2.2.1 Подготовка исходных веществ	50
2.2.2 Синтез аминоэфиров борной кислоты	51
2.2.3 Синтез аддукта (ЭМД) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, диэтанолamina и моноэтанолamina	51
2.2.4 Синтез аддукта (ЭД) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтанолamina	52
2.2.5 Синтез аддукта (ЭМ) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтанолamina	52
2.2.6 Синтез аддукта (ДЭА-GI-POSS) на основе GI-POSS и диэтанолamina .	53
2.2.7 Синтез АЭБК, модифицированных аддуктами ЭД (АЭБК-ЭД), ЭМД (АЭБК-ЭМД), ЭМ (АЭБК-ЭМ) и ДЭА-GI-POSS (АЭБК-ДЭА-GI-POSS)	54
2.2.8 Получение полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты	54
2.3 Методы исследования.....	55
2.3.1 Ядерно-магнитный резонанс.....	55
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия	55
2.3.3 Динамическое светорассеяние.....	56

2.3.4 Измерение динамической вязкости.....	56
2.3.5 Определение содержания эпоксидных групп	57
2.3.6 Измерения паропроницаемости.....	57
2.3.7 Исследование водопоглощения	58
2.3.8 Термомеханический анализ	59
2.3.9 Динамический механический анализ.....	59
2.3.10 Термогравиметрический анализ	59
2.3.11 Конфокальная микроскопия.....	59
2.3.12 Физико-механические испытания	60
2.3.13 Проведение первапорационного разделения водно-спиртовых растворов.....	60
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	62
3.1 Синтез и исследование модифицированных аминокэфиров борной кислоты	64
3.1.1 Синтез терминированных гидроксильными группами аддуктов ЭМД, ЭД, ЭМ и ДЭА-GI-POSS и модифицированных АЭБК	64
3.1.2 Исследование модифицированных аминокэфиров борной кислоты	68
3.1.2.1 Исследования с использованием ¹¹ B ЯМР	68
3.1.2.2 ИК-спектроскопические исследования.....	70
3.1.2.3 Исследования с использованием динамического светорассеяния.....	72
3.1.2.4 Исследования реологических свойств	75
3.2 Исследование полиуретанов, полученных с использованием модифицированных аминокэфиров борной кислоты.....	77
3.2.1 Исследование паропроницаемости	78
3.2.2 Исследование механического и термомеханического поведения	81
3.2.3 Исследование термостабильности.....	87
3.2.4 Исследование водопоглощения	89
3.3 Исследование первапорационных характеристик композитных мембран	91
3.4 Ресурсные испытания композитных мембран	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	104

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПУ – полиуретаны

ПИЦ – полиизоцианат марки Wannate PM-200

БК– борная кислота

ТЭА – триэтаноламин

ПЭГ – полиоксиэтиленгликоль

ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат

МДИ – метилendifенилдиизоцианат

ЭД-20 – эпоксидная смола

МЭА – моноэтаноламин

ДЭА – диэтаноламин

ЭГ – этиленгликоль

ДЭГ - диэтиленгликоль

Gl-POSS – полиэдральный олигомерный октаглицидилсилсесквиоксан

АЭБК – аминоэфиры борной кислоты

АЭБК-ПУ – полиуретаны на основе аминоэфиров борной кислоты

ЭМД – аддукт на основе МЭА, ДЭА и ЭД-20

ЭД – аддукт на основе ДЭА и ЭД-20

ЭМ – аддукт на основе МЭА и ЭД-20

ДЭА-Gl-POSS – аддукт на основе ДЭА и Gl-POSS

АЭБК-ЭМД – АЭБК, модифицированные аддуктом ЭМД

АЭБК-ЭД – АЭБК, модифицированные аддуктом ЭД

АЭБК-ЭМ – АЭБК модифицированные аддуктом ЭМ

АЭБК-ДЭА-Gl-POSS – АЭБК, модифицированные аддуктом ДЭА-Gl-POSS

АЭБК-ЭМД-ПУ – полиуретаны на основе АЭБК-ЭМД и ПИЦ

АЭБК-ЭД-ПУ – полиуретаны на основе АЭБК-ЭД и ПИЦ

АЭБК-ЭМ-ПУ – полиуретаны на основе АЭБК-ЭМ и ПИЦ

АЭБК-ДЭА-Gl-POSS-PU – полиуретаны на основе АЭБК-ДЭА-Gl-POSS и
ПИЦ

TGA – термогравиметрический анализ

DMA – динамический механический анализ

TMA – термомеханический анализ

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ИК – инфракрасная спектроскопия

PV – первапорация

WVP – коэффициент паропроницаемости

J –производительность первапорационной мембраны (поток)

α – коэффициент первапорационного разделения (селективность)

PSI – первапорационный сепарационный индекс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

В последние годы полимерные мембранные материалы, способные к селективному массопереносу представляют интерес в области химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Области применения таких материалов связаны с микрофильтрацией, ультрафильтрацией, диализом, газоразделением и первапорацией. Эти технологии являются энерго- и ресурсосберегающими и решают проблемы традиционных методов разделения веществ. Так, использование мембранной технологии взамен традиционных методов дистилляции и ректификации позволяет существенно снизить затраты на капиталовложения и потребление энергетических ресурсов. Использование мембранных технологий позволяет проводить эффективное разделение азеотропных и близкикопящих смесей, термически нестабильных веществ, проводить очистку воды и концентрирование растворов. Мембраны должны выдерживать режим проведения процесса, быть достаточно прочными, термически и гидролитически устойчивыми и не изменять своих свойств в ходе эксплуатации. Различают плоские, рулонные, патронные, полволоконные виды мембран. Однако, при всём их разнообразии показатели разделения определяются природой используемого селективного слоя. Наиболее развиваемым подходом в разделении близкикопящих полярных жидкостей является использование гидрофильных полимеров в качестве первапорационных мембран. Перспективными в этом направлении оказались полиуретановые материалы, получаемые с использованием аминоэфиров борной кислоты (АЭБК), обладающих разветвлённым строением [1]. Внедрение в разветвлённую архитектуру АЭБК объёмных структурных составляющих позволяет достичь высоких показателей пропускной способности мембран. В связи с этим синтез, изучение физико-химических, физико-механических и транспортных свойств

паропроницаемых и первапорационных полиуретановых мембран, получаемых с использованием модифицированных таким образом АЭБК является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является синтез полиуретанов на основе аминокэфиров борной кислоты (АЭБК-ПУ), модифицированных терминированными гидроксильными группами объемными блоками ароматической и кремнийорганической природы в качестве селективного слоя первапорационных мембран.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**.

- Синтез терминированных гидроксильными группами объёмных блоков (аддуктов) с использованием моноэтаноламина / диэтаноламина и эпоксидной смолы ЭД-20 / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана для создания пространственных затруднений в структуре АЭБК.
- Исследование влияния строения объёмных блоков на комплекс физико-химических, термомеханических, механических свойств и паропроницаемость полиуретанов, полученных с использованием модифицированных АЭБК.
- Пervaпорационное разделение водных растворов этанола и изопропанола с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и определение зависимости коэффициента разделения и производительности от строения модифицированных АЭБК.

Объектами исследования явились АЭБК, модифицированные аддуктами на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и эпоксидной смолы ЭД-20 / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана, полиуретаны, полученные с использованием модифицированных АЭБК и композитные мембраны с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов.

Методология и методы исследования. Для изучения химической структуры синтезируемых аминокэфиров борной кислоты использовались методы ^{11}B ЯМР и ИК-спектроскопии, вискозиметрии и динамического светорассеивания. Паропроницаемость АЭБК-ПУ измерялась по ASTM E 96-

80В, водопоглощение по ГОСТ 4650-2014. Термическое поведение АЭБК-ПУ изучалось с использованием ТМА, ДМА и ТГА. Физико-механические характеристики АЭБК-ПУ определялись в соответствии с ГОСТ. Характеристики композитных мембран с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов были исследованы в ходе эксперимента на первапорационной установке. Морфология среза образцов композитных мембран была изучена с использованием лазерного конфокального микроскопа.

Степень достоверности результатов. Широкий набор использованного современного оборудования, многократная проверка воспроизводимости результатов, показанная в ходе множества однотипных экспериментов, а также согласованность экспериментально полученных результатов обеспечивает достоверность полученных результатов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Предложен способ модификации разветвленной структуры АЭБК бифункциональными и трехфункциональными аддуктами на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана / полиэдрального олигомерного октаглицидилсилсесквиоксана. Установлено, что молекулы АЭБК существуют в виде кластеров, а внедрение в структуру АЭБК объёмных заместителей приводит к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий, уменьшению размеров кластеров и разрыхлению плотной упаковки соответствующих АЭБК-ПУ. В результате ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп в объёме АЭБК-ПУ формируются водопроницаемые каналы, приводя к росту паропроницаемости и первапорационных характеристик полиуретанвых мембранных материалов.

Теоретическая значимость работы. Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию АЭБК и

полиуретанов на их основе путём внедрения объемных заместителей в разветвлённую структуру аминоэфиров борной кислоты.

Практическая значимость работы заключается в том, что синтезируемые композитные первапорационные мембраны, полученные с использованием в качестве селективного слоя полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты обладают свойствами, характеризующими их как высокопроизводительные диффузионные мембраны с регулируемой селективностью.

Положения, выносимые на защиту:

- Синтез и использование терминированных гидроксильными группами аддуктов ароматической и кремнийорганической природы для создания пространственных затруднений в разветвлённой структуре АЭБК.
- Влияние строения объемных заместителей на комплекс физико-химических, термомеханических, механических и диффузионных характеристик полиуретанов, получаемых с использованием модифицированных АЭБК.
- Перапорационное разделение водных растворов этанола и изопропанола с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе модифицированных АЭБК-ПУ, зависимости коэффициента разделения и производительности от строения модифицированных АЭБК.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на российских и международных конференциях: 14-th international Saint-Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”, Санкт-Петербург, 2018; 15-th International Saint Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”, Санкт-Петербург, 2019; XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, 2019; XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Нижний Новгород, 2019; I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 2019; Всероссийская

научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019», Сочи, 2019; Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», Москва, 2020; XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2021; XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения», Нальчик, 2023.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00136, программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №13842ГУ/2018 от 03.04.2019.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 18 научных публикациях, в том числе: 5 статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS (из них 2 Q1), 1 патенте Российской Федерации и 10 тезисах докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении синтеза терминированных гидроксильными группами аддуктов и модифицированных АЭБК и полиуретанов с их использованием, разработке композитных первапорационных мембран, проведении испытаний и анализе полученных данных, подготовке статей и докладов к научным конференциям.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников (156 наименований). Работа изложена на 122 страницах, включает 17 таблиц и 52 рисунка.

Автор выражает благодарность к.х.н. Сазонову Олегу Олеговичу, доценту кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ»

за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов экспериментальной работы.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ» Давлетбаевой И.М., а также сотрудникам кафедры процессов и аппаратов химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» к.т.н., доц. Фазлыеву А.Р. и д.т.н., проф. Клинову А.В.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Борорганические полимеры и полиолы

Бор принадлежит к 3 группе главной подгруппы и имеет на один электрон меньше, чем углерод. Вакантная р-орбиталь присутствует в борорганических комплексах, содержащих трехкоординатный атом бора. Введение бора в сопряженную π – систему приводит к возможности придания уникальных характеристик материалам [2-5].

С точки зрения теории гибридных орбиталей, бор имеет два типа гибридизационных форм, sp^3 -гибридизацию и sp^2 -гибридизацию, и образует четыре ковалентные связи и три ковалентные связи соответственно, что приводит к образованию анионных четырехкоординатных центров бора или нейтральных трехкоординированных центров бора в борорганических соединениях. Форма гибридизации определяет электронную структуру вокруг атома бора. В гибридной форме sp^2 с доступной незанятой р-орбиталью бору присущ дефицит электронов. Это означает, что соединения, содержащие sp^2 -атом бора, будут действовать как акцепторы электронов, как кислоты Льюиса. Напротив, атом бора в sp^3 -гибридной форме, в состоянии полного окружения электронами, обладает отрицательным зарядом. В результате бор будет вести себя как донор электронов или основание Льюиса. Эта гибкая гибридизационная форма позволяет бору образовывать разнообразные соединения с регулируемыми физико-химическими свойствами [6].

Способность бора получать полный октет электронов с четырьмя ковалентными связями и отрицательным зарядом привела к успешному развитию различных гибридных борат-анионов sp^3 гибридизации. Гибридные sp^3 борат-анионы обладают большими ионными радиусами и низкими энергиями решетки и, следовательно, имеют небольшую тенденцию к образованию контактных пар [7].

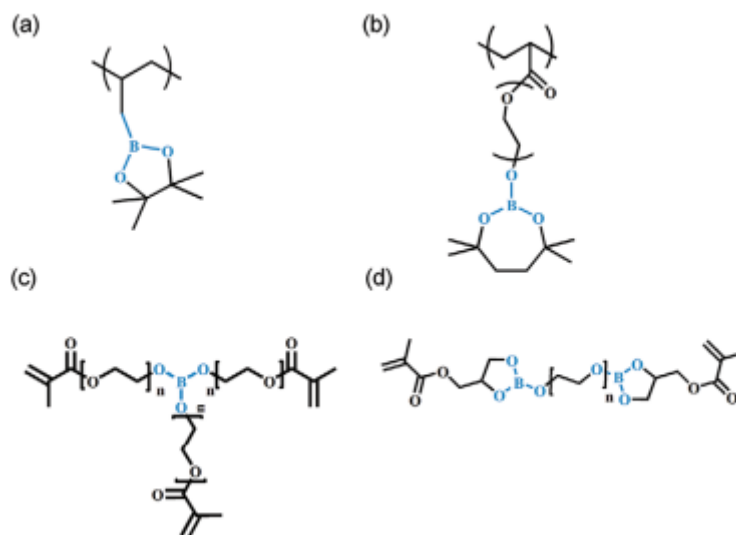


Рисунок 1.1 – Примеры соединений бора в sp^2 гибридизации в полимерах

Третья возможность – образование аддуктов с использованием электронных пар других молекул, например аммиака. В этом случае соединение бора действует как кислота Льюиса, а донором электронной пары является соответствующее основание Льюиса [7].

Известно, что циклические эфиры борных кислот, в частности 1,3,2-диоксаборинаны, относятся к слабым кислотам Льюиса и способны образовывать ассоциаты с основаниями [8].

Сила этих молекулярных комплексов, в частности, аддуктов с аммиаком, невысока [9]. Однако образование комплексов в растворе должно существенно влиять на конформационные свойства исходной молекулы, изменяя конфигурацию атома бора и параметры конформационного равновесия.

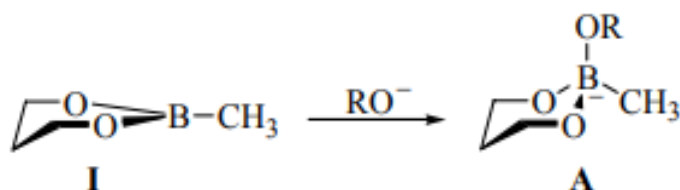


Рисунок 1.2 – Примеры образования комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (I) с алкокси-анионами (ассоциаты A)

Образование комплексов А (рис. 1.2) протекает беспрепятственно и приводит к конфигурационной трансформации атома бора из sp^2 в sp^3 гибридизацию [10].

Образование аддукта типа аммиак-боран (H_3NBH_3) [11,12] который стабилизируется дативной связью $N \rightarrow B$, получает геометрию комплексов Льюиса, возникающих в результате взаимодействия аммиака с пятью молекулярными трискелионами. При взаимодействии с аммиаком атомы бора принимают тетраэдрическую геометрию молекулярных трискелионов [13].

В структурах технически важных боратов преобладают треугольные группы BO_3^{3-} и тетраэдрические группы BO_4^{5-} в виде изолированных или связанных (общееугловых) групп [14]. Таким образом, разнообразие доступных структур и, следовательно, их применение является широким.

Рассматривая борную кислоту как строительный блок полимерной цепи, можно создать уникальные последовательности в цепочках [15]. Борная кислота довольно часто используется в сочетании с глицерином, маннитом или другими 1,2-диолами или полиолами [16,17]. Возможность использования борной кислоты основана на реакции этерификации с источником гидроксильной группы, например, в реакциях циклизации с некоторыми соединениями:

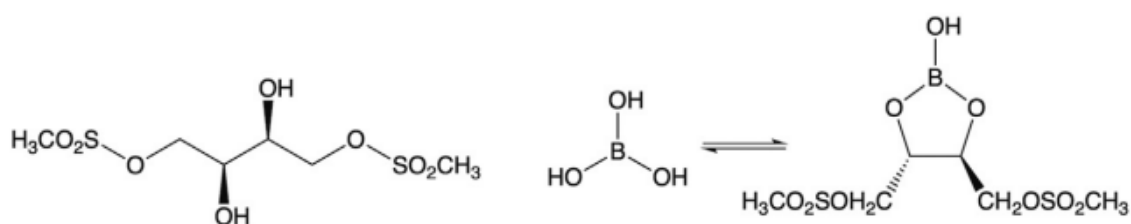
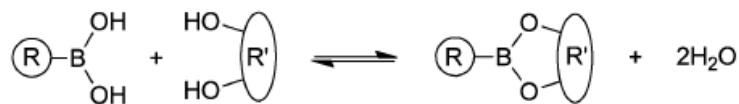


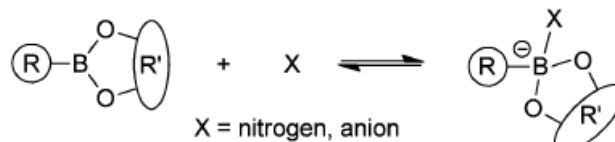
Рисунок 1.3 – Реакция треоосульфана с борной кислотой

Реакции борной кислоты со спиртами, глицерином, гликолями, полиолами и другими соединениями, являются лишь несколькими примерами реакционной способности борной кислоты. Общие схемы некоторых других реакций показаны на рисунке 1.4.

Boronate esterification



Lewis base coordination



Boroxine formation

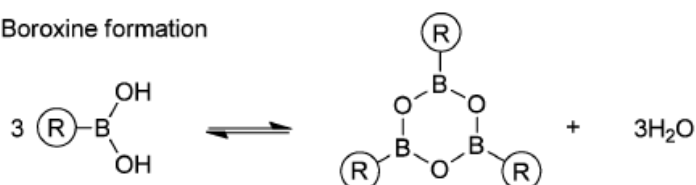


Рисунок 1.4 - Взаимодействия борной кислоты с различными соединениями

Реакция борной кислоты со спиртами, особенно 1,2-диолами, известна уже более века, включая ранние работы Klein 1878 г. [18,19], в которых отмечалось повышение кислотности борной кислоты в присутствии полиолов и сахаров [20]. Также отмечается ингибирование окисления глюкозы боратом. Повышенная кислотность была количественно определена Mellon и Morris в 1924 году, обнаруживших, что борную кислоту можно титровать в присутствии различных линейных диолов, глицерина, маннита и сорбита, что выразилось в существенном снижении кажущегося значения pH смесей борной кислоты и эфиров. Большинство публикаций описывает взаимодействие борной кислоты с 1,2-диолами как образование простого эфира (как показано на рис.1.3), при этом в литературе экспериментально доказаны более сложные структуры [21,22].

Занимательным фактом является то, что борная кислота может полимеризоваться. В работе [23] было показано, что эфиры могут образовываться даже между фосфатными и боратно-связанными органическими молекулами (рис. 1.5).

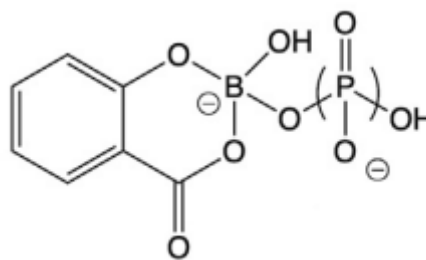


Рисунок 1.5 - Формирование фосфатборатных эфиров салициловой кислоты

Проведенные в работе [24] исследования показали, что продукты взаимодействия борной кислоты с низкомолекулярными ди- и триолами представляют собой кислые эфиры, конденсирующиеся при повышенной температуре в пятичленное кольцо. В реакции с борной кислотой пентаэритрит образует наиболее устойчивые ненапряженные кольца. Тетраолы этерифицируются борной кислотой с образованием сложных полиэфиров или борных кислот [25]. В работе [26] были получены более сложные структуры с атомами фосфора и бора в составе полиэфиров на основе борной кислоты и диметилфосфита (рис. 1.6).

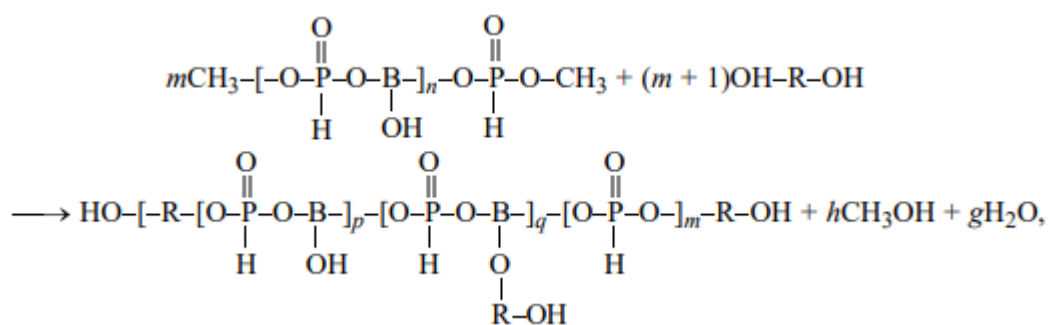
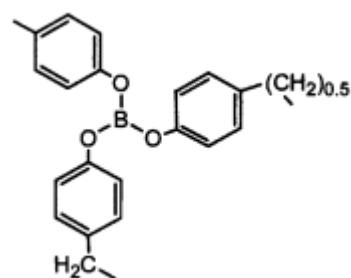


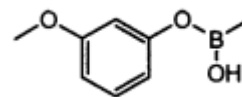
Рисунок 1.6 – Синтез разветвленных бор-, фосфорсодержащих полиолов

Ниже приведены несколько примеров продуктов взаимодействия борной кислоты по реакции этерификации (рис.1.7):

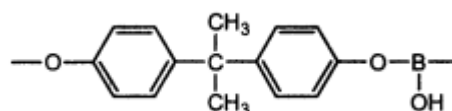
Полиметилентрифениловый эфир
борной кислоты



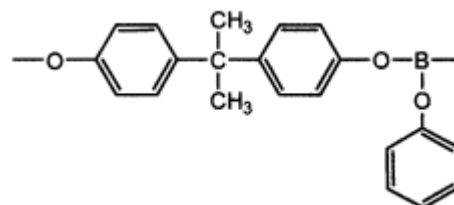
Полидиэфир резорцинола и борной
кислоты



Полидиэфир бисфенола А и борной
кислоты



Политриэфир бисфенола А, фенола
и борной кислоты



Полиметилентриэфир бисфенола А,
фенола и борной кислоты

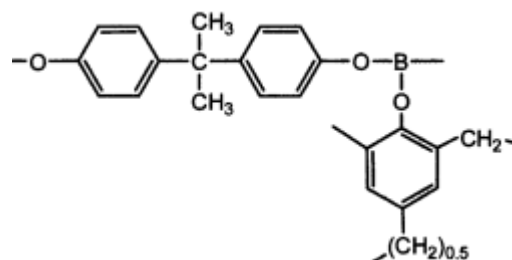


Рисунок 1.7 – Примеры продуктов этерификации борной кислоты с различными соединениями

Такие сложные системы можно использовать во многих областях: катализе [27], для создания теплостойких материалов [28], нефтewытесняющих композициях [29], органическом синтезе [30], пористых [31] и медицинских материалах [32], а также в полимерных электролитах [33], люминесцентных материалах [34] и в качестве основы для синтеза разветвленных полиуретанов [34-38].

1.2 Разветвлённые борорганические полиолы в синтезе полиуретанов

Анализ литературных данных показывает, что использование боратов в полиуретановых композициях приводит к значительному увеличению их прочности на сжатие. Использование производных борной кислоты способствует формированию более упорядоченной структуры полимеров и тем самым снижает хрупкость материалов [39]. В то же время присутствие боратов не изменяет размер и форму пор в пористых материалах и улучшает их функциональные свойства [40].

Свойства полиуретанов можно контролировать путем выбора химической или физической модификации [41]. Основными материалами для производства полиуретанов являются изоцианаты (ароматические и алифатические) и полиолы с различным количеством гидроксильных групп. На свойства материалов можно повлиять соответствующим выбором компонентов изоцианата и полиола [42,43]. Полиолы – это полигидроксисоединения, которые делятся на две группы: с простыми и сложноэфирными группами. Соединения с простой эфирной группой обычно получают полиприсоединением этиленоксида или пропиленоксида с гликолями и полигидроксиспиртами, такими как этиленгликоль, глицерин и бутандиол. Дополнительно используются гидроксиэтокси- или гидроксипропилоксипроизводные сахарозы, сорбита и касторового масла [44]. Соединения с простой эфирной связью устойчивы к гидролизу, но имеют тенденцию к окислению, особенно при повышенных температурах. [45]. В свою очередь, олигоэфирполиолы основанные на продуктах реакции лимонной кислоты, *о*-фталевой кислоты, терефталевой кислоты и гександиола или диэтиленгликоля более термостабильны.

В ходе синтеза количество используемых катализаторов, например, триэтиламина, зависит от типа полиола. Как правило, с увеличением молекулярной массы полиола используется меньшее количество триэтиламина. Присутствие атомов бора в полиоле создает дополнительные

взаимодействия между катализатором и бором за счет донорно-акцепторных связей. Следовательно, чем выше молекулярная масса полиола, то есть чем ниже содержание бора в полиоле, тем меньшее количество триэтиламина необходимо для эффективного катализа процесса.

Водопоглощение синтезируемых таким образом полиуретанов увеличивается с уменьшением количества бора, то есть с увеличением молекулярной массы полиола. Аналогичные зависимости наблюдаются для материалов, не модифицированных соединениями бора. Это означает, что на водопоглощение не влияет способность создавать донорно-акцепторные связи между атомами бора и молекулы воды.

Морфология полиуретанов, исследованная с использованием оптической микроскопии, показывает, что они могут содержать закрытые поры. При поглощении воды возникают сильные взаимодействия воды с эфирными группами – водородные связи. Возможности их образования увеличиваются с увеличением молекулярной массы полиола, поэтому водопоглощение растет с ее увеличением.

В [46] были получены новые полиолы – производные гидроксипропилмочевины, этерифицированные борной кислотой. Этерификацию проводили двумя методами: в присутствии и в отсутствие растворителя (рис. 1.8). При сравнении свойств полиуретанов, полученных с использованием производных гидроксипропилмочевины, модифицированных и не модифицированных бором, было обнаружено, что модифицированные бором пеноматериалы демонстрируют более высокую кажущуюся плотность, лучшую стабильность размеров и термическую стабильность.

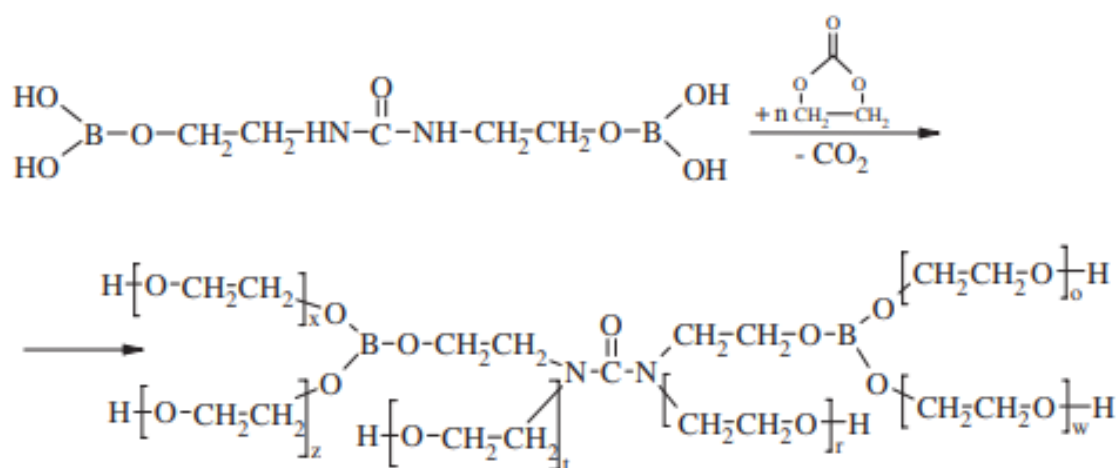


Рисунок 1.8 – Гидроксиалкилирование N,N'-бис(2-гидроксиэтил)мочевины [46]

Известны также терминированные гидроксильными группами эфиры борной кислоты, полученные реакцией борной кислоты с 1,3-бис(2-гидроксиэтил)урацилом [47] (рис. 1.9-1.10). Водопоглощение полиуретанов, синтезированных на основе полиолов, полученных согласно схеме, приведённой на рисунке 1.10, было значительно выше, чем у материалов, не содержащих бора.

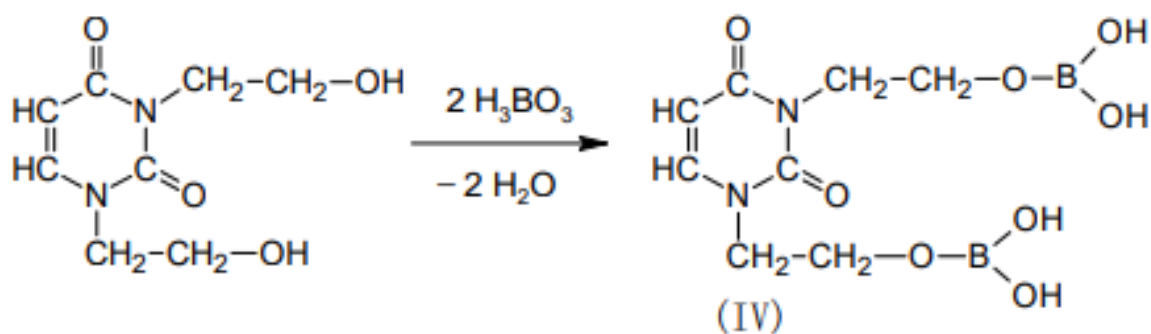


Рисунок 1.9 – Реакция борной кислоты с 1,3-бис(2-гидроксиэтил)урацилом [47]

Этерификация таких полиолов борной кислотой приводит к образованию гидроксиборатов, присоединенных к пуринам через оксиалкильные звенья (рис. 1.11).

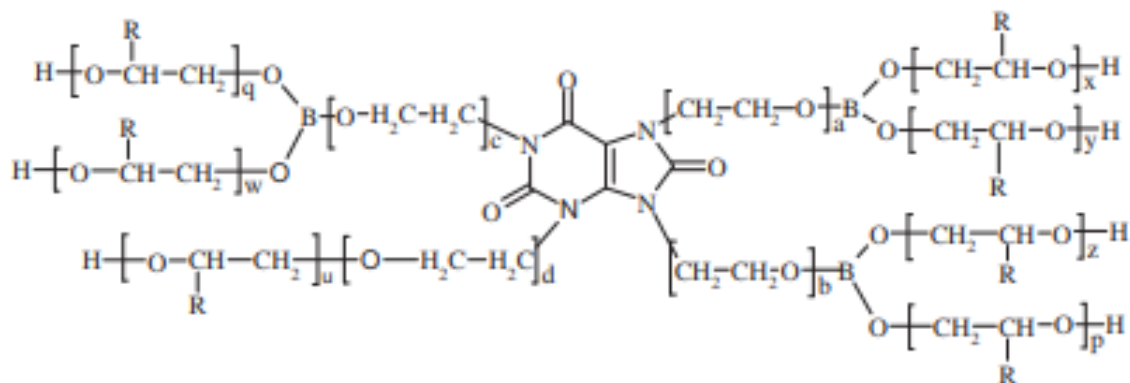


Рисунок 1.11 – Производное гидроксибората при пуриновом кольце [51]

Производные гидроксиборатов пурина были использованы для получения полиуретанов с повышенной термоокислительной стойкостью [51]. Термостойкость таких полиуретанов заметно выше по сравнению с классическими полиуретанами, получаемыми с использованием традиционных полиэфиров на основе полифункциональных спиртов, таких как сорбит, глицерин, пентаэритрит и полиэфиров на основе оксидов этилена и пропилена.

Полиуретаны, имеющие в составе пуриновое кольцо и атомы бора, обладают пониженной горючестью по сравнению с материалами, содержащими только пуриновые кольца. Они способны долгое время оставаться неизменными при нагревании до 200 °C [51].

На рисунке 1.12 представлена схема синтеза гидроксилированного тунгового масла, сшитого борной кислотой и ангидридами [48]. С использованием ИК-спектроскопии было обнаружено, что борная кислота и ангидриды, добавленные в качестве модификаторов, в результате реакции этерификации эффективно сшиваются с олигоэфирдиолами.

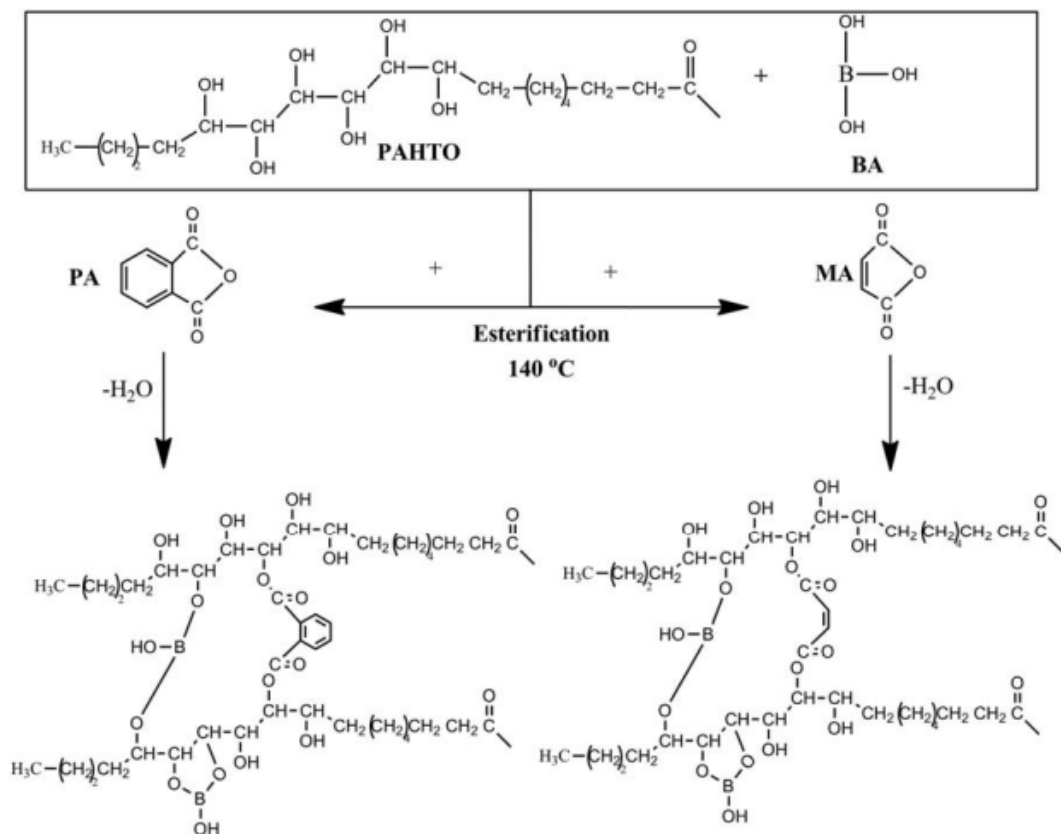


Рисунок 1.12 - Гидроксилированное тунговое масло, сшитое борной кислотой и ангидридами [48]

Этот модификатор улучшает механические, термические и огнезащитные свойства полиуретанов. Ароматичность, присутствующая в модифицированном полиоле, увеличивает механическую прочность полиуретановых материалов. Было показано, что ангидриды выполняют функцию сшивающих агентов, а борная кислота – функцию антипирена. Присутствие бора в модифицированном полиоле улучшает термические свойства, а также механические свойства пенополиуретанов. Согласно результатам ДСК, температура стеклования полиуретанов из-за высокой степени сшивания увеличивается по мере увеличения содержания борной кислоты [48].

1.3 Паропроницаемость полимерных материалов

Современные полимерные паропроницаемые материалы находят свое применение в пищевой промышленности [53], дышащих защитных покрытиях [54], в качестве барьерных гибких и финишных эластичных покрытиях [55].

Существует несколько основных подходов при разработке паропроницаемых материалов. Путем модифицирования полимеров, можно регулировать характеристики процесса массопереноса и количество проникающего вещества через материал. Молекулярная масса полимера также существенно влияет на процесс массопереноса. С увеличением молекулярной массы количество концов цепи уменьшается. Концы цепи представляют собой разрыв в полимерной матрице и могут образовывать пустоты для проникающих молекул. Увеличение молекулярной массы может уменьшить эти пустоты, что может снизить проницаемость. [56-58]. С точки зрения кристалличности полимеров, разбавление аморфной фазы непроницаемой кристаллической фазой ведет к уменьшению проницаемости с увеличением плотности упаковки. Уменьшение аморфной объемной доли в полимере приводит к уменьшению свободного объема вместе с сегментальной подвижностью, таким образом, снижая проницаемость. Кроме того, ориентация полимерных цепей также снижает проницаемость, и этот эффект тем сильнее, чем более кристаллическим является полимер [57, 58].

Свойства полимера, которые в наибольшей степени определяют свойства проницаемости – это их свободный объём и сегментальная подвижность [56]. Полимеры с низкими температурами стеклования (T_g) имеют более высокую сегментальную подвижность, чем полимеры с более высокой T_g и, таким образом, имеют более высокий свободный объем. Это приводит к более высокому коэффициенту диффузии и проницаемости полимеров [57]. Присутствие объемных функциональных групп либо в основной цепи, либо в виде боковых групп в структуре полимера может ограничивать сегментальную подвижность и, таким образом, приводить к

более низким коэффициентам диффузии и проницаемости. Однако более высокая степень ненасыщенности может также привести к большей сегментальной подвижности. Следовательно, полимеры с насыщенными цепями имеют более низкую проницаемость в сравнении с полимерами с ненасыщенными цепями. Полимеры с более высокой степенью сшивания также демонстрируют пониженную сегментальную подвижность и свободный объем, а проницаемость снижается с увеличением плотности сшивания [58].

Наиболее важными международными стандартами расчета паропроницаемости для водяного пара (WVP) являются стандарты ASTM F 1249, ASTM E 398, ASTM E 96; DIN 53122 и другие [57, 58].

Многие полимеры, в особенности полимеры полярной природы, демонстрируют «неидеальное» поведение при проникновении водяного пара. Это связано с тем, что у полярных полимеров коэффициент проницаемости для водяного пара увеличивается с увеличением относительной влажности вследствие их набухания. Так как в результате этого изотермы сорбции отклоняются от закона Генри, применяемые уравнения для сорбционных экспериментов являются лишь приблизительными, а WVP действителен только для определенной относительной влажности по обе стороны пленки.

1.3.1 Паропроницаемые полиуретаны

Известно, что для полиуретановых материалов коэффициент диффузии не имеет простой связи со свободным объемом, рассчитанным по теории Вильямса-Ланделя-Ферри, используемым для описания феномена газопроницаемости через полиуретановую мембрану [59-61].

В работе [62] было показано, что изменение температуры стеклования при изменении содержания мягких сегментов в ПУ-мембране не может описать характеристики газо- и паропроницаемости. Газо- и паропроницаемость в полиуретановых материалах можно интерпретировать на основании изменения кристалличности, плотности упаковки или

температуры стеклования. Среди них кристалличность является фактором, наиболее часто используемым для обоснованного объяснения паропроницаемости, но не является единственным условием возникновения явления. Как правило, проницаемость полиуретановых мембран снижается с увеличением кристалличности гибкого сегмента [62].

Пониженная плотность полимерной сетки, малая кристалличность образцов, повышенная подвижность цепей в структуре ПУ могут способствовать повышению интенсивности диффузионных процессов. Так, в [63] было проведено сравнение диффузионных характеристик полиуретановых иономерных пленок в зависимости от природы используемых блоков при их синтезе. Увеличение содержания компактных фторсодержащих блоков в полиуретанах привело к снижению паропроницаемости пленок. Это может быть результатом образования компактной структуры или мицеллоподобной структуры с малой пористостью за счет внутримолекулярного взаимодействия иономера. В то же время, введение в основную цепочку кремнийорганических сегментов в виде глицидопропилтриметоксисилана приводит к увеличению значений WVP. Это объясняется тем, что гидрофильные свойства выше для силоксанового фрагмента в сравнении с фторсодержащими фрагментами. Увеличение гидрофильности улучшает диффузию водяного пара в силоксан-модифицированных полиуретанах [63].

В [64] было показано, что при определении WVP паропроницаемости полиуретановых пленок в условиях высоких значений относительной влажности, превышающих динамическую растворимость, вода кластеризуется и не вносит существенного вклада в процесс диффузии. Помимо размеров кластера, который определяет предельную подвижность связанной воды внутри полимера, структура полимера может также влиять на предельную её подвижность. Например, жесткий полимер может полностью иммобилизовать кластеры воды, тогда как более гибкий полимер может обеспечить транспорт

связанных частиц воды. Абсорбция водяного пара может приводить к увеличению межцепных расстояний в объёме полимеров. Это увеличивает коэффициент диффузии водяного пара. Авторами работы [64] было также установлено, что пониженная плотность, низкая кристалличность образцов ПУ и повышенная подвижность цепей приводит к усилению процесса диффузии.

Межмолекулярные поры, возникающие вследствие неидеальной рыхлой упаковки макромолекул, намного меньше микропор и невидимы даже для сканирующего электронного микроскопа из-за предела разрешения сканирующего электронного микроскопа.

Диффузионные характеристики полиуретановых пленок, согласно [65], улучшаются с увеличением доли гидроксильных групп в используемых при их синтезе диолов. Экспериментальные результаты показывают, что диффузионные характеристики полиуретанов на основе этиленгликоля (ЭГ) выше, чем у ПУ на основе диэтиленгликоля (ДЭГ) или триэтиленгликоля (ТЭГ). Это связано с тем, что ЭГ обладает более высокой гидрофильностью, чем ДЭГ или ТЭГ.

1.4 Первапорационные полимерные мембраны

Видение экологически здорового и устойчивого будущего подтолкнуло мир к продвижению существующих технологий разделения для экономии энергии, а также для минимизации отходов и нулевых выбросов. Считается, что интеграция энергии процесса, рециркуляция, извлечение ценных продуктов из потока отходов имеют первостепенное значение для снижения доли энергозатратных процессов. В этом направлении мембранные технологии могут стать перспективными альтернативами по сравнению с традиционными процессами разделения в промышленности. Процессы разделения, основанные на применении мембран, представляют собой новые

передовые технологии разделения, которые могут широко применяться во многих сферах: очистка воды, энергетика, пищевая промышленность, химическая промышленность и здравоохранение [66].

Первапорация является технологией разделения смесей жидкостей с использованием мембран (рис. 1.13). Этот метод обладает конкурентными преимуществами по сравнению с традиционными методами разделения, такими как процессы дистилляции и абсорбции при разделении азеотропных смесей, термически чувствительных соединений и органических смесей, а также при удалении разбавленных органических соединений из сточных вод [67-71].

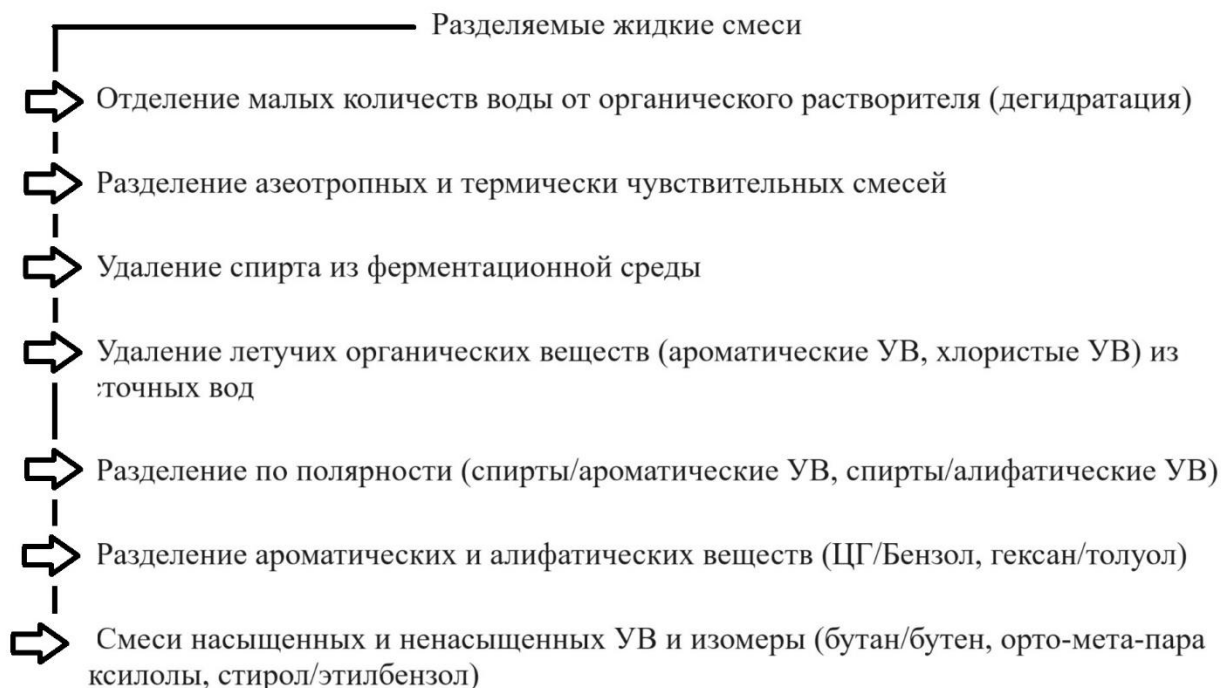


Рисунок 1.13 – Разделяемые системы в процессе первапорации

Этот процесс требует, чтобы поток смеси жидкостей контактировал с одной стороной полупроницаемой мембраны, в то время как на проницаемую сторону мембраны действовал бы вакуум, чтобы создать химическую разность потенциалов для разделения (рис.1.14) [72].

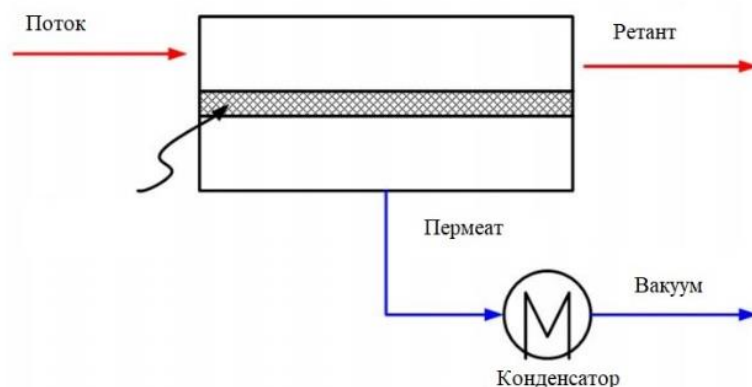


Рисунок 1.14 – Принципиальная схема установки первапарации

Механизм разделения в процессе первапарации главным образом зависит от преимущественной сорбции и диффузии целевого компонента через мембрану [73]. Механизм не ограничивается термодинамическим равновесием пар – жидкость [74]. По сравнению с традиционными технологиями разделения первапарация обладает характерными преимуществами мембранных технологий разделения, таких как небольшая занимаемая площадь, простота и адаптивность [70,75]. Кроме того, считается, что данный процесс потребляет меньше энергии, поскольку для разделения требуется только скрытая теплота испарения [70,73,76]. Например, обезвоживание органических веществ с помощью обычного процесса дистилляции требует, чтобы тепловая энергия подавалась во весь исходный раствор. И наоборот, тепловая энергия, требуемая в процессе первапарации, представляет собой лишь скрытую теплоту испарения для компонента, который проходит через мембрану. Кроме того, в первапарации возможно извлечение одного из компонентов тройной системы, что может дополнительно требоваться при азеотропной дистилляции или экстрактивной дистилляции [69].

Процесс позволяет разделять смешиваемые жидкости с аналогичной молекулярной массой и является альтернативой дистилляции. Однако относительная стоимость мембранных устройств по сравнению с оборудованием для дистилляции означает, что в большинстве случаев

разделения, где дистилляция работает эффективно, первапорация не является жизнеспособной альтернативой. Кроме того, первапорация, как правило, экономически нецелесообразна в качестве многоступенчатого процесса разделения. Первапорация может оказаться полезным методом при отделении или удалении небольшого количества одной жидкости из жидкой смеси [69].

Первапорация также становится привлекательной при разделении жидких смесей, которые образуют азеотропы, т.е. когда пар и жидкость имеют одинаковый состав в равновесии, поскольку стандартная дистилляция не может обеспечить этого разделения. Существует множество смесей органических растворителей и органических растворителей с водой, которые имеют азеотропные составы. Композиция часто имеет низкий процент одного компонента, например, воды, в азеотропных смесях со спиртами.

Обезвоживание водно-органических смесей быстро стало одной из основных областей применения таких систем. Разделение водно-органических азеотропов путем первапорации является обычным явлением, которое используется либо в качестве единственной стадии дегидратации, либо в сочетании с дистилляцией для окончательной дегидратации. В промышленности существует множество органических сред, которые загрязнены водой или содержат воду в низкой концентрации. Традиционные методы обезвоживания включают дистилляцию и адсорбцию, которые имеют существенные недостатки. Дистилляция становится экономически невыгодной при удалении небольшого количества воды (<10 мас.%). Адсорбентные методы с осушителями (оксид алюминия, цеолиты), хотя и имеют относительно низкие капитальные затраты, в свою очередь требуют ступень регенерации. Эта регенерация требует больших затрат энергии. Затраты на замену адсорбента, удаление и образование опасных газообразных выбросов также являются другими факторами, препятствующими использованию адсорбции. Первапорация обычно экономична при содержании воды примерно 10% и менее, при этом достижимое содержание

воды в конечном продукте составляет от сотен до 10 частей на миллион. Чтобы опуститься намного ниже этого содержания воды, требуется значительно большая установленная площадь мембраны и, возможно, гораздо более низкое давление со стороны пермеата [69].

При содержании воды выше 10% экстракция и другие методы обычно более экономичны, тогда как при содержании примеси ниже 0,1% адсорбция, как правило, предпочтительнее. Множество примеров можно взять из мелкомасштабной переработки растворителей (ацетон, изопропиловый спирт) в фармацевтических компаниях и на предприятиях специальной химии, где загрязнение воды возникает в результате реакции или другого разделения. Другие области применения первапорационного разделения рациональны в случаях где цель заключается в снижении затрат и улучшении экономических показателей существующих процессов дистилляции и адсорбции [69].

Производство этанола основано либо на ферментации, либо на методах синтеза, таких как сернокислотный процесс и прямая каталитическая гидратация этилена. Ферментированный этанол обычно составляет от 8% до 12% по объему, который после нескольких стадий перегонки для ректификации и очистки практически доходит до концентрации азеотропной смеси. Безводный этанол для использования в химической и топливной промышленности обычно получают азеотропной перегонкой с бензол-трихлорэтиленом. В прямом способе гидратации используется экстрактивная перегонка с водой для освобождения этанола от примесей и, таким образом, он очищается перегонкой аналогично ферментированному продукту.

Азеотропная дистилляция является относительно дорогостоящей процедурой, и, кроме того, существует некоторая озабоченность с точки зрения окружающей среды и здоровья по поводу использования некоторых дегидратирующих агентов. Перапорация считается подходящей и конкурентоспособной заменой азеотропной перегонки при производстве безводного этанола. Производится продукт, состоящий из 99,5% этанола, и

пермеат, содержащий относительно низкий процент этанола, который возвращается обратно в дистилляцию. Это особенно приемлемый метод производства этанола для медицинского использования.

Пары растворителей, такие как хлорированные углеводороды, образуются в нескольких отраслях промышленности, например, в электронной, фармацевтической, и по экологическим причинам утилизируются и не выбрасываются в атмосферу. Адсорбция активированным углем эффективна, но при регенерации паром образуется смесь конденсированной воды и растворителя. После фазового разделения этой смеси образуется фаза растворителя, содержащая низкий процент воды. Эффективна дегидратация этого растворителя путем первапорации.

Системы первапорации устанавливаются для использования на заводах по производству ЖК-дисплеев. Традиционно промывку микрочипов выполняли хлорированными углеводородами, но изопропанол становится предпочтительным чистящим средством. Спирт впитывает воду во время процесса и в конечном итоге либо продается другим компаниям в загрязненном виде, либо регенерируется. Этой дорогой перспективы можно избежать за счет использования компактной установки первапорации, которая обеспечивает прямую дегидратацию изопропанола и аналогичных растворителей, а также предлагает удобство рециркуляции на месте [69].

Первапорация имеет несколько особенностей, привлекательных для разделения в биотехнологии: низкая температура, низкое давление, не требуются высокая скорость поперечного потока и дополнительные разделяющие агенты. Существуют способы биосепарации при которых необходимы первапорационные мембраны с различными характеристиками. Так, в процессе ферментации одновременно могут выделяться многие органические компоненты, например, этанол, бутанол, изопропанол, ацетон, 2,3-бутандиол, уксусная кислота и другие соединения. Эти продукты ингибируют процесс ферментации по мере увеличения их концентрации, что

в конечном итоге приводит к прекращению процесса. Летучая природа продуктов делает привлекательным непрерывное удаление этих видов во время ферментации и поддержание длительной ферментации с оптимальной скоростью. Первапорационное разделение способно удерживать ферментационную среду, клетки, питательные вещества и т.д., при этом удаляются продукты ферментации и побочные растворители. Первапорационные мембраны для этого применения должны обладать высокой пропускной способностью и хорошей селективностью в отношении органических растворителей. Экономика процесса, вероятно, потребует полуволоконных мембран, состоящее, к примеру, из полисульфоновой пористой основы с тонким внутренним покрытием.

Процесс первапорации с помощью мембран, полученных с использованием эластомеров также подходит для концентрирования разбавленных растворов (от 1,00 мас.% до 2,00 мас.%) органических растворителей, таких как этилацетат. Разработан процесс обработки примерно 90 м³/день 2 мас.% раствора этилацетата с использованием мембран из ПДМС. Получают 90% этилацетата в виде продукта. Отделение полярных растворителей, таких как этанол, уксусная кислота и муравьиная кислота, от воды обычно не может быть проведено качественно с большинством эластомерных мембран. В настоящее время это препятствует коммерческому применению в извлечении растворителей и ферментации. Однако в этой области был достигнут прогресс с модифицированными каучуковыми мембранами, где, например, силиконовый каучук, содержащий дисперсный цеолит, показал селективность более 40 для водного раствора этанола [69].

Хотя интенсификация процесса и конструкция первапорационного модуля играют важную роль в развитии процесса первапорации, нельзя пренебрегать совершенствованием первапорационных мембран и способами их изготовления, поскольку мембрана является центром всего процесса разделения. Первапорационные мембраны в настоящее время доступны на

рынке и могут быть изготовлены из широкого спектра материалов, которые включают полимерные, неорганические и гибридные материалы. Тем не менее, полимеры остаются наиболее универсальным и эффективным решением из-за относительно низких издержек производства по сравнению с неорганическими и гибридными материалами [70]. В работах [74-76] для дегидратации растворителей в мембранах раннего поколения использовались гидрофильные полимеры, такие как поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, хитозан, целлюлоза и альгинаты благодаря их термодинамическому сродству к воде и ярко выраженной селективности относительно воды. Однако, эти мембраны чрезмерно подвержены набуханию в воде вследствие чего снижается эффективность разделения и их механическая прочность. Поэтому эти мембраны нуждаются в дополнительных модификациях, таких как сшивание, прививка боковых ответвлений и цепей, сополимеризация, а также добавление адсорбирующих материалов для улучшения их стабильности и селективности [77-80]. Между тем, стеклообразные полимеры с жесткими цепями, такими как полиимид, полиамид, полибензоксазол, полибензоксазинос и полибензимидазол, стали потенциально применимыми мембранными материалами для этой отрасли, поскольку их жесткая структура положительно влияет не только на селективность разделения, но также улучшают стойкость к набуханию и их долговечность [80]. Однако применение этих полимеров при дегидратации растворителей ограничивается их относительной гидрофобностью и относительно низкой селективностью.

Согласно данным, приведённым в работе [81], под действием градиента парциального давления между входной и выходной сторонами мембраны компонент с более высоким сродством к поверхности мембраны транспортируется через мембрану. Чтобы идентифицировать сродство растворенных молекул к мембранным материалам, обычно применяются параметры растворимости Хильдебранда и Хэнсона [70,82]. Как правило, чем ближе параметры растворимости мембранного материала и растворенного

вещества, тем более предпочтительной является сорбция растворенного вещества в мембране. Для того, чтобы сохранить селективность легко набухающих в смеси разделяемых компонентов эластомерных мембран их толщина должна быть больше в сравнении с набухающими стеклообразными мембранами. Мембраны с малой толщиной могут улучшить поток, но могут возникнуть трудности в системе при поддержании низкого давления пермеата и регулировании поляризации концентрации [83].

В свою очередь, диффузионная селективность сильно зависит от размера и формы проникающих компонентов, подвижности полимерных цепей и межузловое пространства между ними, взаимодействия между проникающими компонентами, а также между компонентами и материалом мембраны [84].

В результате первапорационные мембраны могут быть либо органоселективными (органические вещества предпочтительно проникают через мембраны), либо водоселективными (вода предпочтительно проникает через мембраны), что задается посредством выбора материала и его модификации в процессе изготовления мембраны [85].

Процессы постмодификации обычно применяются для повышения производительности и стабильности первапорационных мембран. Так как мембраны контактируют с потоком, который состоит из органических растворителей, химическое сшивание является наиболее распространенным методом, используемым для стабилизации мембран и подавления набухания.

Гидрофильные и гидрофобные модификации мембран также могут быть использованы для улучшения сродства между проникающими молекулами и мембранами путем включения или прививки соответствующих функциональных групп в полимерные цепи. Чтобы улучшить взаимодействие частиц с полимерной матрицей, авторы работы [85] изучили новые мембраны со смешанной матрицей, выполненные из полиэфирблокамида (Pebax) и полиэдрального олигомерного силсесквиоксана POSS (рис. 1.15). Окта(3-

гидрокси-3-метилбутилдиметилсилокси)-POSS и дисиланоизобутил-POSS подобрали с расчетом, что их гидроксильные группы в составе -Si-OH группы смогут взаимодействовать с полимерной матрицей и исходными компонентами, тогда как их силоксановые группы и изобутильные группы могут увеличить гидрофобность полимеров.

В работе [86] как поток, так и коэффициент разделения увеличивались при использовании небольшого количества POSS (до 2 мас.%). Высокие значения потока были достигнуты благодаря увеличению свободного объема и улучшению взаимодействий между растворителями и наночастицами на основе POSS. Улучшенный коэффициент разделения связан с микрополостями, сформированными на границе раздела частиц с полимером.

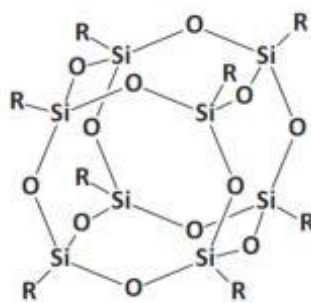


Рисунок 1.15 – Молекула полиэдрального олигомерного силсесквиоксана. R – функциональная группа

В процессе первапорации набухание мембраны играет ключевую роль, так как благодаря этому явлению контролируется перенос проникающих молекул под влиянием химического градиента. Чтобы изучить процесс набухания, в работе [86] мембраны погружали в смесь воды изопропиловым спиртом в течение 24 ч. Результатом стала линейная зависимость степени набухания от содержания воды. Это связано с наличием гидрофильных групп (-COOH и -OH) в синтезированных полимерных мембранах, которые имеют более выраженную тенденцию к взаимодействию с молекулами воды, чем с молекулами изопропанола.

Авторы работы [87] предложили механизм разделения водно-спиртовых смесей согласно которому разделение происходит на поверхности мембраны, а не в её объёме (рис. 1.16).

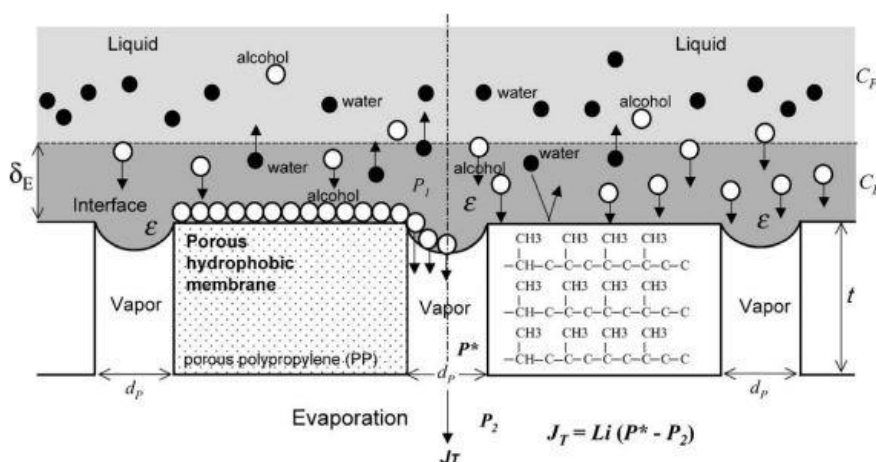


Fig. 2. Schematic representation of the HSD model.

Рисунок 1.16 – Схематическое изображение процесса сорбции на поверхности мембраны

На характеристики первапорационных мембран также влияет и технология их изготовления. Способ нанесения селективного слоя определяет наличие или отсутствие дефектов в композитной мембране. Это также влияет на глубину проникновения полимера в поры подложки. Основное отличие иммерсионного покрытия от спин-покрытия состоит в том, что иммерсионное покрытие полностью предотвращает затекание полимера в поры подложки (рис. 1.17) [88].

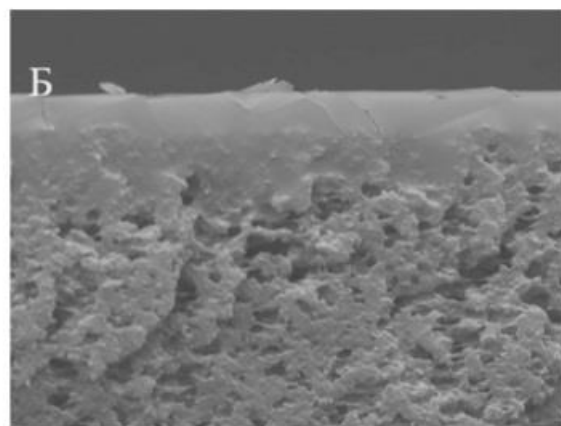
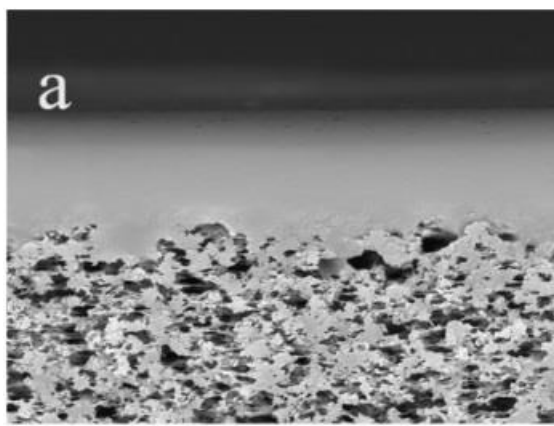


Рисунок 1.17 – Снимки СЭМ композитных мембран, полученных иммерсионным способом (а) и спин-котингом (б)

Помимо основных характеристик, описывающих эффективность мембран, важно учитывать их стабильность при разделении, наличие дефектов и ресурс их работы. Авторами [69] было проведено сравнение транспортно-разделительных свойств мембран до и после месячной выдержки при первапорационном разделении ацетон-бутанол-этанольной (АБЭ) ферментационной смеси. Отмечено, что поток засоренных мембран ниже, чем до эксперимента. Факторы разделения АБЭ/вода для мембран уменьшались после засорения, что было связано с увеличением гидрофильности поверхности этих мембран. Для всех исследованных мембран после загрязнения наблюдалось снижение их PSI (первапорационный сепарационный индекс) по сравнению с исходными мембранами. В течение первых 28 ч эксперимента парциальные потоки компонентов смеси уменьшались. Последующая стабилизация потоков воды, н-бутанола и этанола, а также некоторое увеличение потока ацетона свидетельствуют о загрязнении поверхности селективного слоя. В течение следующих ~100 часов производительность композитной мембраны была стабильной: средний общий поток составлял $0,16 \text{ кг/м}^2\text{ч}$ и средние коэффициенты разделения 49,5, 44,8 и 6,3 для ацетона, бутанола и этанола соответственно. После 150 ч контакта с ферментационной смесью наблюдалось снижение селективности.

В работе [90] было установлено, что путем модифицирования структуры полимеров и введения в нее пористых наполнителей, ресурс мембран может быть существенно повышен. Так, через 450 дней проницаемость CO_2 для мембраны из политриметилсилилпропина (ПТСМП) снизилась до 14% от исходного значения в 86%. Модифицированные мембраны демонстрируют более медленное старение и, соответственно, более высокую проницаемость по сравнению с мембраной с немодифицированным селективным слоем ПТСМП. Введение сшитого разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) в матрицу ПТСМП приводит к определенной стабилизации проницаемости. Смешивание ПТСМП/ПЭИ с пористым ароматическим наполнителем еще больше замедлило релаксацию мембран.

Вне зависимости от технологии нанесения селективного слоя, важным критерием мембран является их качество изготовления. В ходе изготовления мембран могут возникнуть дефектные места, вызывающие резкое ухудшение её характеристик. Авторами [91] был разработан метод экспресс-оценки качества мембран по величине коронного разряда в ходе электропорометрии, позволяющий непрерывно исследовать протяженные участки мембран. Образцы были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца половолоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. У данных половолоконных мембран были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии. Была обнаружена связь размера обнаруживаемого дефекта с величиной сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Установлено, что результаты, полученные предложенным методом электропорометрии, коррелируют с полученными результатами с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран.

1.4.1 Полиуретановые материалы в качестве первапорационных мембран

Полиуретаны являются одними из наиболее широко используемых универсальных полимеров [92-96]. В настоящее время представляется перспективным использование полиуретанов в качестве мембранных материалов [97-101] благодаря их низкотемпературной гибкости и небольшой поверхностной энергии [102]. Однако, многие полиуретаны обладают недостаточной прочностью при растяжении [103].

В этом направлении использование разветвленных полиолов является одним из наиболее перспективных и относительно неизученных направлений [103]. Для таких разветвленных структур характерны низкие значения характеристической вязкости и высокая растворимость [103-104]. Разветвленные полиолы обращают на себя внимание в связи с обилием возможных синтезируемых структур, уникальных молекулярных архитектур и широким диапазоном свойств [106]. Они имеют древовидную или шаровидную форму и высокое количество функциональных групп [107]. Учитывая их уникальные термические, механические и реологические свойства [108], в совокупности с хорошей растворяющей способностью, разветвленные полимеры на основе таких полиолов используются в покрытиях [109] и транспорте лекарств [110]. По сравнению с другими видами дендритных полимеров, разветвленные полимеры относительно легко синтезируются и подходят для крупномасштабного производства. Таким образом, использование разветвленных систем в качестве полиолов является перспективным методом для синтеза полиуретанов.

В исследовании [110] разветвленный винилмодифицированный полиэфир был использован в качестве основы для синтеза полиуретановой первапорационной мембраны (рис. 1.18). Полимер отливали на подложку с полиакрилонитрилом, а композитную мембрану использовали в процессе первапорации для выделения бутанола из его разбавленного водного раствора.

Первапорационное разделение смеси бутанола с водой проводили в аппарате, разработанном в лаборатории авторов. Мембрана с эффективной площадью $34,32 \text{ см}^2$ в контакте с исходной жидкостью поддерживалась пористой титановой пластиной.

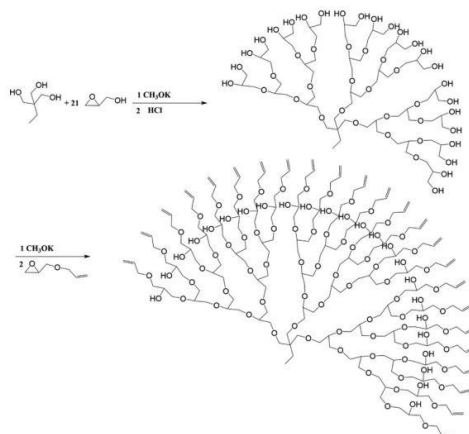


Рисунок 1.18 – Схема синтеза винилмодифицированного разветвленного полиола

Сравнение полиуретановых мембран с другими мембранами для разделения смеси воды с бутанолом приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики некоторых первапорационных мембран

Мембрана	Разделяемая среда	Температура потока, °С	F, г/м ² ч	α , коэффициент разделения	Ссылка
HTPB-PS IPN ^(a)	н-бутанол / вода	60	613.3	6,15	[111]
PDMS ^(б)	н-бутанол / вода	30	53	42	[112]
PVDF ^(в)	н-бутанол / вода	40	2340	5,2	[113]
PU ^(г)	н-бутанол / вода	50	88	10	[114]
PTFE ^(д)	н-бутанол / вода	50	805	10	[115]

где а – уретановая взаимопроникающая сетка на основе гидроксилтерминированного полибутадиена и сложного полиэфира; б – винилметилполисилоксан; в – ПВДФ (Millipore, Индия); г – полиуретан на основе простого полиэфира; д – политетрафторэтилен (Bio-Recovery, США).

1.4.2 Показатели эффективности известных полимерных первапорационных мембран

Процесс первапорации позволяет разделять множество смесей, для каждой из которой возможно подобрать определенный тип мембраны. Ряд известных работ позволяет получить наиболее полные данные о развитии первапорационных мембран и их модификации [116-137]. В таблицах 1.2-1.7 приведены характеристики промышленных полимерных мембран и их модификаций, используемых для разделения органических веществ и водно-спиртовых растворов.

Таблица 1.2 – Мембраны для разделения водно-спиртовых растворов

Мембрана	Разделяемая смесь	T, °C	F, г/м ² ч	α	Ссылка
Pervap 2201 ^(а)	Этанол/вода	60	100	100	[116]
Pervap 2201 ^(а)	Изопропанол/ вода	60	220	90	[116]
CMS-3 ^(б)	Этанол/ вода	50	920	33	[117]
CMS-3 ^(б)	Изопропанол/ вода	22	660	51	[117]

где а – мембрана с селективным слоем из поливинилового спирта (Sulzer, Швейцария); б – перфторированный полимер (CompactMembraneSystems, США).

Существует потенциально большое количество водно-спиртовых смесей, поддающихся первапорации. Перапорация необходима для

преодоления наиболее сложной стадии – разделения азеотропных смесей. Первапорация может быть использована как самостоятельный метод, однако в большинстве случаев применяется гибридное разделение, включающее кроме того дистилляцию или даже обратный осмос.

Таблица 1.3 – Полимерные мембраны с различными модификациями для разделения водно-спиртовых растворов и раствора уксусной кислоты в воде

Мембрана	Модификация	Разделяемая смесь	T, °C	F, г/м ² ч	α	Ссылка
Полиэфир-кетон	Сульфирование	Уксусная кислота/ вода	50	248	103	[118]
Полисульфон	Сульфирование	Этанол/ вода	25	600	98	[119]
ПВС	Сульфирование	Изопропанол/ Вода	40	35	3452	[120]
Полибензимидазол	Сульфирование 2,5 мас. % с нагреванием до 450 °C	Уксусная кислота/ вода	60	207	5461	[121]
Полифенил-сульфон	Сульфирование	Метанол/ вода	60	33	11	[122]
ПВС	Сшивание с тримезоилхлорид	Изопропанол/ вода	60	320	400	[123]

Таблица 1.4 – Полимерные мембраны для разделения водно-спиртовых растворов

Мембрана	Разделяемая смесь	T, °C	F, г/м ² ч	α	Ссылка
Полидиметилсилоксан на полиамиде	Этанол/ вода	45	1850	8,5	[124]
Полидиметилсилоксан на макропористой керамике	Бутанол/ вода	70	1000	70	[125]
Поли(1-триметилсилил) 1-пропин	Этанол/ вода	50	800	17	[126]
Полиэфирблокамид (PEBAH/PEBA)	Бутанол/вода	50	278	20	[127]

Таблица 1.5 – Полимерные мембраны для разделения органических смесей и водно-спиртовых растворов

Мембрана	Разделяемая смесь	T, C°	F, г/м ² ч	α	Ссылка
Фторированный блок-сополимер полиариленэфирсульфона	МТБЭ / метанол	40	334	287	[128]
Полибензоксазол	Толуол / гептан	80	70	3,7	[129]
Полибензоксазол	Этанол/ вода	22	82	85	[129]
Полибензоксазол	Изопропанол/ вода	80	135	140	[129]
Поли[бис(фенокси)фосфазен] (PTFEP)	Гептан / Тиофен	85	400	7,5	[130]

Таблица 1.6 – Мембраны со смешанной матрицей для дегидратации спиртов и ацетонитрила

Мембрана	Разделяемая смесь	T, C°	F, г/м ² ч	α	Ссылка
ПВС/ оксид железа	Ацетонитрил / вода	45	102	38,4	[131]
ПВС/ многогранные углеродные нанотрубки	Этанол / вода	60	100	280	[132]
Хитозан / POSS	Этанол / вода	30	37	200	[133]
Полибензимидазол / Цеолит (ZIF-8)	Этанол / вода	60	992	10	[134]

Таблица 1.7 – Мембраны со смешанной матрицей для разделения органической смеси и водно-спиртовых растворов

Мембрана	Модельная смесь	T, C°	F, г/м ² ч	α	Ссылка
ПВХ / Н- β -цеолит	Циклогексан / бензол	30	11,5	19,3	[135]
Хитозан / силикалит	Метанол / толуол	30	1700	200	[136]
ПДМС / силикалит	Бутанол / вода	45	240	36	[137]
РЕВАХ / POSS	Этанол / вода	65	427	5,7	[86]

ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

Современные отрасли промышленности, в особенности нефтехимия, промышленная медицина, пищевая промышленность и многие другие отрасли неизбежно сталкиваются с использованием высокочистых неразбавленных растворителей. Широко применяемый метод дистилляции и ректификации, позволяющий разделять многокомпонентные жидкие смеси, зачастую связан с трудноразделимыми азеотропными смесями, что может катастрофически сказаться на энерго- и капиталовложениях предприятий. Разделение многих близкокипящих жидкостей и их концентрирование также является металлоемким процессом с использованием ректификационных колонн, которые ведут к удорожанию проведения процесса и росту себестоимости конечной продукции. Малые предприятия могут столкнуться с нерентабельностью при небольшой проектной мощности. Обратноосмотические мембраны, несмотря на свою способность разделять жидкие смеси, не могут позволить достичь высоких целевых концентраций жидкостей и обладают неудовлетворительной производительностью. Решением данной проблемы, согласно увеличению количества научных публикаций и патентных документов, может стать процесс первапорации, в основе которого лежит принципиально новый подход к разделению. Использование мембранной технологии, центром которой является разделительная селективная мембрана, позволяет достичь высоких показателей разделения при низких капиталов- и энергозатратах. В данном направлении все больше внимания уделяется полимерным мембранам с высокими значениями селективности и производительности. Мембраны на основе полимеров остаются доминирующими благодаря своей универсальности и экономической эффективности.

Согласно литературным данным на диффузионные характеристики полимерных мембран влияют такие факторы, как молекулярная масса,

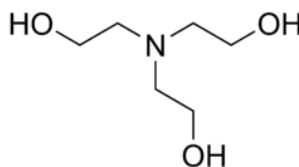
плотность упаковки, структура полимера, свободный объем, сегментальная подвижность, температура стеклования, природа и количество функциональных групп и степень сшивки. Эффективность пермеационных мембран зависит также от степени их набухания, влияющего на массоперенос в условиях химических градиентов. Исследования характера набухания мембран, погруженных в водно-спиртовые смеси, дают решающее представление об их гидрофильной или гидрофобной природе. Разнообразие химических структур, способов синтеза и модификаций является мощным преимуществом использования полиуретановых материалов в качестве мембранных материалов. Текущие исследования сосредоточены на совершенствовании пермеационных мембран и их адаптации к разделяемым смесям.

Пермеационные мембраны на основе борорганических полиуретанов могут стать перспективным решением современных задач промышленности. К достоинствам борорганических полиуретановых мембран можно отнести настраиваемую архитектуру макромолекул, простоту синтеза, химическую стойкость и высокие разделительные свойства.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

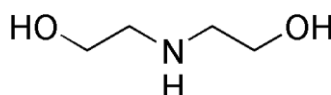
2.1 Характеристика исходных веществ

1. Триэтаноламин (ТЭА)



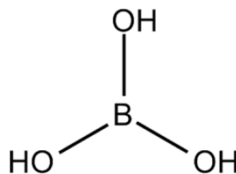
ТУ 2423-168-00203335-2007, ММ = 149,20 г/моль, $T_{пл} = 21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 277-279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бесцветная жидкость.

2. Диэтаноламин (ДЭА)



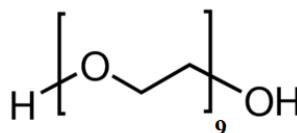
ТУ 2423-178-00203335-2007, ММ = 149,20 г/моль, $T_{пл} = 11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 251-252\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бесцветная жидкость.

3. Борная кислота (H_3BO_3)



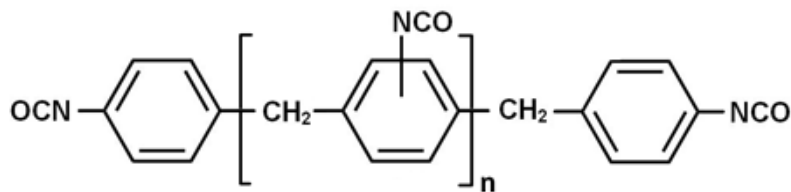
ГОСТ 9656-75, ММ = 61,8 г/моль, $T_{пл} = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$. Белый порошок, без запаха.

4. Полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ)



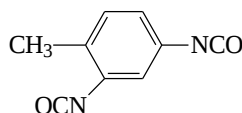
ММ = 400 г/моль. Число оксиэтиленовых звеньев составляет 9 Светлая или желтоватая жидкость со слабым характерным запахом, ТУ 6-14-714-79. Производства ПАО «Нижнекамскнефтехим».

5. Полиизоцианат Wannate PM-200 (ПИЦ)



ТУ 113-03-38-106-90. ПИЦ – смесь изомеров дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большой молекулярной массы; содержание NCO-групп составляет 30 мас.%. Темная жидкость со специфическим запахом. Компонент в приготовлении пенобетонов, изоляции, ПУ лаков, антикоррозионных покрытий.

6. 2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ)



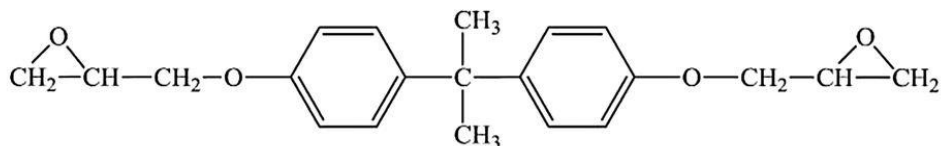
ТУ 6-03-331-79, $T_{пл.}=19-21^{\circ}C$, $T_{кип.}=120^{\circ}C$ (0,7 кПа), ММ = 174 г/моль.

7. Моноэтаноламин (МЭА)



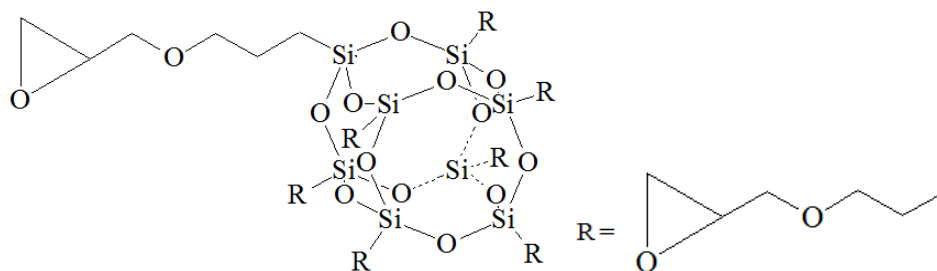
ТУ 2423-159-00203335-2004. ММ = 61,08 г/моль. Прозрачная маслянистая жидкость, $T_{кип.}=170^{\circ}C$, со слабым аминным запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Хорошо растворим в этаноле, бензоле, хлороформе.

8. Эпоксидная смола ЭД-20



ГОСТ 10587-84. Содержание эпоксидных групп 20–22.5%, ММ = 340–430. Представляет собой растворимый и плавкий реакционно-способный олигомерный продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана. АО “Химэкс Лимитед”, Санкт-Петербург.

9. Полиэдральный октаглицидил-силсесквиоксан (Gl-POSS)



Общая формула $(C_6H_{11}O_2)_8(SiO_{1.5})_8$. ММ = 1338 г/моль, $d_4^{20} = 1,25$ г/см³, $n_D^{20} = 1,51$, CAS 68611-45-0, производство HybridPlastics.

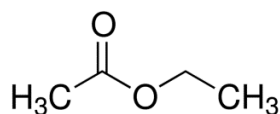
10. Толуол

Бесцветная жидкость с характерным запахом. ММ = 92,14 г/моль, $T_{пл} = -95$ °С, $T_{кип} = 110,6$ °С.

11. Ацетон

Бесцветная летучая жидкость с характерным запахом. ММ = 58,08 г/моль, $T_{пл} = -95$ °С, $T_{кип} = 56,1$ °С.

12. Этилацетат



Бесцветная летучая жидкость с характерным запахом. ММ = 88,11 г/моль, $T_{пл} = -8$ °С, $T_{кип} = 77,0$ °С.

13. Хлорид меди

ГОСТ 4167-74 (ЧДА). Голубовато-зелёные кристаллы без запаха. Поставщик - АО "ЛенРеактив"

2.2 Синтез исходных веществ

2.2.1 Подготовка исходных веществ

Полиоксиэтиленгликоль предварительно обезвоживали при $T=90-95$ °С при остаточном давлении 0,2 мм рт.ст. в течение 2-х часов.

Другие использованные реагенты подвергались очистке и сушке по общепринятым методикам.

2.2.2 Синтез аминоэфиров борной кислоты

Для синтеза аминоэфиров борной кислоты на основе полиоксиэтиленгликоля (АЭБК) использовали следующие компоненты: триэтаноламин, борная кислота и полиоксиэтиленгликоль при мольном соотношении 1:6:11, соответственно. Синтез вели в две стадии. На первой стадии рассчитанное количество борной кислоты (2,81 г – 0,023 моль) и полиоксиэтиленгликоль (9,12 г – 0,023 моль) помещали в круглодонную колбу, нагревали до $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение двух часов выдерживали при остаточном давлении 2,0 мм рт. ст. На второй стадии добавляли остаточное расчетное количество полиоксиэтиленгликоля (24,32 г – 0,0608 моль), триэтаноламина (1,13 г – 0,0076 моль) и нагревали до $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение двух часов выдерживали при остаточном давлении 2,0 мм рт. ст. Перемешивание на обеих стадиях осуществляли за счет барботирования реакционной массы пузырьками, выделяющимися в процессе высвобождения воды и перемешиванием стеклянной мешалкой с оборотами 250 об/мин.

По окончании синтеза АЭБК выливали в емкость с притёртой крышкой.

2.2.3 Синтез аддукта (ЭМД) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, диэтаноламина и моноэтаноламина

Для приготовления аддукта (ЭМД) на основе ЭД-20, ДЭА и МЭА использовали следующие компоненты: ЭД-20, МЭА и ДЭА при мольном соотношении компонентов [ЭД-20]:[МЭА]:[ДЭА]=1:1:1, соответственно. В качестве растворителя использовали этилацетат. Синтез вели в одну стадию. Рассчитанное количество ЭД-20 (1 моль – 1,735 г), МЭА (1 моль – 1,012 г), ДЭА (1 моль – 1,735 г) и этилацетата (30 мл) помещали в коническую

двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Реакцию вели в кипящем этилацетате (температура кипения этилацетата $T=77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение двух часов. Завершённость процесса контролировали путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп. По окончании синтеза продукт сливали в кристаллизатор, выдерживали до полного удаления растворителя при комнатной температуре, после чего выливали в герметизируемую емкость.

2.2.4 Синтез аддукта (ЭД) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтаноламина

Для приготовления аддукта (ЭД) использовали следующие компоненты: ЭД-20 и ДЭА при мольном соотношении компонентов $[\text{ЭД-20}]:[\text{ДЭА}]=1:2$, соответственно. В качестве растворителя использовали этилацетат. Синтез вели в одну стадию. Рассчитанное количество ЭД-20 (0,0348 моль – 12,0 г), ДЭА (0,071 моль – 7,41 г) и этилацетата (30 мл) помещали в коническую двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Реакцию вели в кипящем этилацетате (температура кипения этилацетата $T=77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение двух часов. Завершённость процесса контролировали путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп. По окончании синтеза продукт сливали в кристаллизатор, выдерживали до полного удаления растворителя при комнатной температуре, после чего выливали в герметизируемую емкость.

2.2.5 Синтез аддукта (ЭМ) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтаноламина

Для приготовления аддукта (ЭМ) на основе ЭД-20 и МЭА использовали следующие компоненты: ЭД-20 и МЭА при мольном соотношении

компонентов [ЭД-20]:[МЭА]=2:3, соответственно. В качестве растворителя использовали этилацетат. Синтез проводили в две стадии. На первом этапе расчетное количество ЭД-20 (2,000 г – 0,00588 моль), МЭА (0,179 г – 0,00294 моль) и этилацетата помещали в коническую двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Реакцию вели в кипящем этилацетате (температура кипения этилацетата $T=77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение двух часов. Завершённость процесса контролировали путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп. На втором этапе добавляли оставшееся количество МЭА (0,359 г – 0,00588 моль). Реакцию вели в кипящем этилацетате (температура кипения этилацетата $T=77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение двух часов. Завершённость процесса контролировали путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп. По окончании синтеза продукт сливали в кристаллизатор, выдерживали до полного удаления растворителя при комнатной температуре, после чего выливали в герметизируемую емкость.

2.2.6 Синтез аддукта (ДЭА-GI-POSS) на основе GI-POSS и диэтанолamina

Для приготовления аддукта ДЭА-GI-POSS использовались GI-POSS и ДЭА при их мольном соотношении $[\text{GI-POSS}]:[\text{ДЭА}]=1:8$. Толуол использовали в качестве растворителя. Синтез вели в одну стадию. Рассчитанное количество GI-POSS (1 моль – 5 г), ДЭА (8 моль – 3,431 г) и толуол (30 мл) помещали в коническую двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. Реакцию вели в кипящем этилацетате (температура кипения этилацетата $T=77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение двух часов. Завершённость процесса контролировали путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп. По окончании синтеза продукт сливали в кристаллизатор, выдерживали до полного удаления растворителя

при комнатной температуре, после чего выливали в герметизируемую емкость.

2.2.7 Синтез АЭБК, модифицированных аддуктами ЭД (АЭБК-ЭД), ЭМД (АЭБК-ЭМД), ЭМ (АЭБК-ЭМ) и ДЭА-GI-POSS (АЭБК-ДЭА-GI-POSS)

Модифицированные с использованием ЭД, ЭМД, ЭМ и ДЭА-GI-POSS аминоксифиры борной кислоты (АЭБК-ЭД, АЭБК-ЭМД, АЭБК-ЭМ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS соответственно) получали на основе триэтаноламина, борной кислоты и полиоксиэтиленгликоля при их мольном соотношении 1:6:11. Синтез вели в две стадии. На первой стадии рассчитанное количество борной кислоты (0,023 моля, 2,81 г), полиоксиэтиленгликоля (0,023 моля, 9,12 г) и соответствующего аддукта помещали в круглодонную колбу, нагревали до 90°C и в течение 2 ч выдерживали при остаточном давлении 2,0 мм рт. ст. Перемешивание осуществляли за счет барботирования реакционной массы пузырьками выделяющейся в процессе взаимодействия воды и перемешиванием стеклянной мешалкой с оборотами 250 об/мин. На второй стадии добавляли оставшееся расчетное количество полиоксиэтиленгликоля (0,0608 моля, 24,32 г), триэтаноламина (0,0076 моля, 1,13 г), нагревали до 90 °C и в течение 2 часов продолжали перемешивание при остаточном давлении 2,0 мм рт. ст. По окончании синтеза АЭБК выливали в емкость с притертой крышкой.

2.2.8 Получение полиуретанов на основе аминоксифиры борной кислоты

Рассчитанное количество синтезированного АЭБК / АЭБК-ЭМ / АЭБК-ЭМД / АЭБК-ДЭА-GI-POSS смешивали с полиизоцианатом (ПИЦ) при их массовом соотношении 1:1. Уретанобразующая реакционная система после смешения наносилась на поверхность заранее подготовленной стеклянной пластины для получения плёночных материалов. Для получения композитных

мембран уретанобразующая реакционная система наносилась на пористую подложку УФФК (Россия, Владипор). Нижний слой пористой подложки состоит из нетканого полотна на основе лавсана и полипропилена. Данный слой отвечает за механическую поддержку двух выше находящихся слоев мембраны, не обладающих достаточной прочностью в условиях проведения эксперимента на первапорационной установке. Второй – фторопластовый слой, сглаживающий поверхность полипропиленового волокна. Два этих слоя образуют ультрафильтрационную мембрану с размером пор 0,05 мкм, предотвращающих затекание полимера внутрь пор без лимитирующего воздействия. Для получения ровного слоя реакционная смесь наносилась калибруемым аппликатором на поверхность стекла или подготовленной подложки. Время отверждения полимеров при температуре 80 °С составило 8 часов.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Ядерно-магнитный резонанс

Спектры ^{11}B ЯМР образцов регистрировали на спектрометре Avance II 500 (Bruker). Рабочая частота составила 160,46 МГц. Температуру образца устанавливали равной 30 °С. В каждом измерении было накоплено 512 сканов с периодом следования импульсов 3,7 секунд.

2.3.2 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры продуктов взаимодействия регистрировали на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ-ФТ-08 (Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия) с использованием метода спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} . Количество сканирований – 16.

Таблица 2.1 – Технические характеристики ИК-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08

Нормируемый спектральный диапазон, см^{-1}	600-4000
Точность по шкале волновых чисел, см^{-1}	$\pm 0,05$
Спектральное разрешение (номинальное), см^{-1}	0,5; 1; 2; 4; 8;
Отношение сигнал/шум (среднеквадратический) для волнового числа 2150 см^{-1} , определяемый в интервале $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ для разрешения 4 см^{-1} и времени накопления 60 с, не	40000
Предел отклонения линии 100%-ного пропускания от номинального значения для волнового числа 2150 см^{-1} , определяемый в интервале $\pm 50 \text{ см}^{-1}$	$\pm 0,2\%$

2.3.3 Динамическое светорассеяние

Эксперименты по определению размеров частиц проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Малверн, Великобритания). Прибор оснащен гелий-неоновым лазером 4 мВ, который работает на длине волны 632,8 нм, угол рассеяния света составляет 173° . Эксперименты проводились при 25°C в одноразовых пластиковых кюветах с длиной оптического пути 1 см. В качестве растворителя использовали деионизированную воду. Погрешность прибора составляет 5%, снижаемая до 1% путем увеличения длительности эксперимента до 600 секунд. Перед проведением измерений исследуемые образцы были дополнительно отфильтрованы фильтром Millipore для удаления пыли.

2.3.4 Измерение динамической вязкости

Динамическая вязкость образцов определялась в диапазоне температур от 20°C до 80°C , при атмосферном давлении с использованием вискозиметра SVM 3000 Stabinger (Anton Paar, Австрия) с погрешностью 0,1%.

2.3.5 Определение содержания эпоксидных групп

Метод основан на способности эпоксидной группы присоединять хлористый водород с образованием хлоргидрина. По разности между количеством введенной и непрореагировавшей кислоты, определяемой титрованием щелочью, рассчитывают содержание эпоксидных групп.

Навеску образца взвешивают с точностью до 0,0001 г, затем помещают в коническую колбу и добавляют пипеткой 30 мл раствора HCl в ацетоне. Колбу закрывают пробкой, отстаивают и вводят дополнительно 10 мл ацетона. После перемешивания избыток HCl оттитровывают 0,1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидных групп рассчитывают с использованием следующего уравнения:

$$x, \% = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100 / m, \text{ где}$$

V_1 – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы (мл); F – поправочный коэффициент раствора щелочи; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора NaOH (г); m – масса навески (г).

2.3.6 Измерения паропроницаемости

Паропроницаемость пленочных образцов измеряли согласно методу ASTM E 96-80B. Цилиндрические стеклянные чашки с круглым горлом диаметром 50 мм и высотой 70 мм заполнялись деионизированной водой. Образцы герметично помещали поверх чашек между чашкой и прижимной крышкой. Зазоры между образцами и поверхностью воды составляли около 15 мм. Чашки помещали в камеру с постоянной температурой 22 °C и 40 °C. Измеряли потерю веса через определённый промежуток времени. Результат проницаемости водяного пара рассчитывали по следующей формуле:

$$WVP = G / t \cdot A$$

где G - изменение веса в граммах; t - продолжительность испытания в часах; A - площадь испытания в м².

Во время всех измерений воздух, окружающий мембраны, имел постоянную температуру и относительную влажность 70%. Толщина образцов для всех измерений составляла 120±10 микрон. Каждое конечное значение составляет среднее из трех измерений, выражающихся в г/м², приведённых к 24 часам.

2.3.7 Исследование водопоглощения

Для определения водопоглощения полимерных образцов использовался весовой метод (ГОСТ 2678–94), показывающий задерживающееся количество воды в элементарной пробе при её выдерживании.

Полимерный образец взвешивают (m_1), а затем погружают на 1 минуту в сосуд с водой. После истечения времени его извлекают из воды, вытирают фильтровальной бумагой в течение 30-60 секунд и взвешивают (m_2). Затем образец снова помещают в воду таким образом, чтобы слой воды над ним был не менее 50 мм и выдерживают в течение заданного промежутка времени. После этого образец извлекают из воды, осушают и взвешивают (m_3).

Время с момента извлечения образца из воды до взвешивания не должно превышать 60 секунд.

Водопоглощение (B) в процентах по массе вычисляют с использованием следующего уравнения:

$$B = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

где m_1 – масса сухого образца (г); m_2 – масса образца после одноминутной выдержки в воде (г); m_3 – масса образца после заданной выдержки в воде (г).

Результат округляют до 0,1 %.

2.3.8 Термомеханический анализ

Термомеханические кривые для полимерных образцов снимались на термомеханическом анализаторе ТМА 402 F (Netzsch, Selb, Германия) в режиме сжатия. Средняя толщина испытываемых образцов для экспериментов составляла 2 мм, скорость нагрева 3 °С / мин в статическом режиме при нагрузке в 2 Н.

2.3.9 Динамический механический анализ

Кривые ДМА полимерных образцов снимали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 (Netzsch, Selb, Германия) в режиме осциллирующей нагрузки. Соответствие значений силы и напряжения было откалибровано с использованием стандартной массы. Толщина образца 2 мм. Вязкоупругие свойства измеряли в атмосфере азота. Образцы нагревали от минус 100 до +300 °С со скоростью 3 °С/мин и частотой 1 Гц. Тангенс угла механических потерь был определен как отношение модуля вязкости (E'') к модулю упругости (E').

2.3.10 Термогравиметрический анализ

Кривые ТГА полимерных образцов получали на комбинированном термическом анализаторе STA-600 TGA–DTA (Perkin Elmer, Waltham, США). Образцы (0,1 г) загружали в глиноземные поддоны и нагревали от 30 до 600 °С со скоростью 5 °С / мин в атмосфере азота.

2.3.11 Конфокальная микроскопия

Исследование морфологии поверхности и срезов полимерных образцов были получены на лазерном конфокальном микроскопе LEXT 4000. Изучение

поверхностей проводилось на основе снимков, разрешением 130x130 нм, полученных с использованием линз 20-ти кратного увеличения, с конечным приближением в 192 раза.

2.3.12 Физико-механические испытания

Физико-механические характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на образцах типа 1 на разрывной машине Inspekt mini, при температуре испытания 20 ± 2 °С. Образцы вырезали с длиной рабочего участка 45 мм и шириной рабочего участка 15 мм, ГОСТ 11262-80. Образцы испытывались не менее чем через 24 часа после их изготовления и предварительно кондиционировались при температуре испытания в течение 6 часов. Скорость движения зажимов разрывной машины составляла 50 мм/мин.

2.3.13 Проведение первапорационного разделения водно-спиртовых растворов

Эксперименты с PV проводились на установке, разработанной в лаборатории КНИТУ. Компоновка экспериментальной установки представлена на рис. 2.1.

Мембрана с эффективной площадью 34,32 см² в контакте с питающей жидкостью поддерживалась титановой решетчатой пластиной. Скорость подачи сырья составляла 30 л/ч для минимизации концентрационной поляризации. Испытуемая мембрана уравнивалась в течение приблизительно 1 часа при соответствующей температуре перед проведением эксперимента с использованием фиксированной композиции исходной смеси. После установления устойчивого состояния, пары пермеата собирали в ловушку, погруженную в сосуд с жидким азотом на стороне выпуска по истечении фиксированных интервалов времени. Подача смесей варьировалась от 40 до 20 мас.% этанола, и эксперименты с PV проводились в диапазон

температур 30-70 °С. Все эксперименты были повторены трижды, и результаты были усреднены.

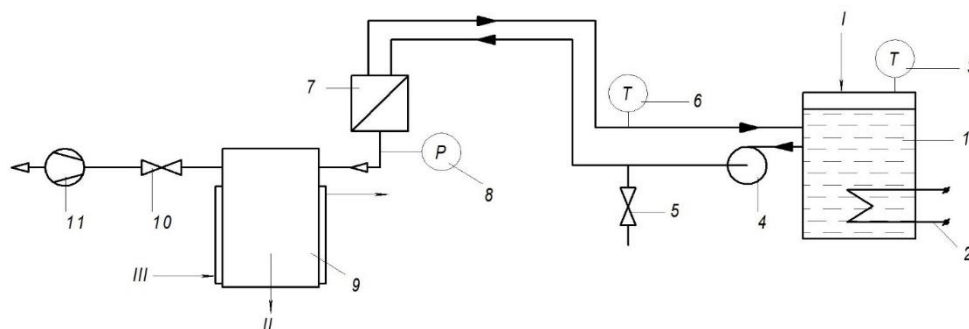


Рис. 2.1 – Принципиальная схема первапорационной установки. 1 - емкость для сырья, 2 - электронагреватель, 3 - термопара, 4 - насос, 5 - вентиль, 6 - термопара, 7 - мембранная ячейка, 8 - компрессор, 9 – ловушка. I - сырьевой поток, II - пермеат, III – хладагент.

Основываясь на данных PV, эффективность разделения мембран оценивалась с точки зрения потока пермеата и коэффициента разделения.

J – поток (производительность мембраны), г/м²ч.

α – коэффициент разделения (селективность), отн. ед.

J и α были рассчитаны по формулам:

$$J = \frac{m_p}{A_m \Delta t}$$

$$\alpha = \frac{\bar{x}_A^P / \bar{x}_A^F}{\bar{x}_B^P / \bar{x}_B^F}$$

где m_p – масса пермеата (г), собранная за промежуток времени t (ч); A_m – площадь мембранной поверхности (м²); χ_A и χ_B – массовые концентрации компонентов А и В в ретанте (F) и пермеате (P) соответственно.

Для наиболее наглядного сравнения результатов, был использован показатель PSI – первапорационный сепарационный индекс, рассчитываемый как:

$$PSI = J \cdot (\alpha - 1) / 1000$$

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первапорационные мембраны выделяют в обособленный класс разделительных мембран. Существует множество способов создания самой мембраны и формирования структуры селективного слоя, что связано с природой и концентрацией разделяемой системы. Один из способов мембранного разделения полярных жидкостей, в том числе, обезвоживания органических растворителей и спиртов связан с использованием в качестве селективного слоя гидрофильного полимера. Одним из наиболее перспективных подходов в этом направлении являются полиуретаны, получаемые с использованием аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) в качестве соединений, терминированных гидроксильными группами.

Основные закономерности синтеза АЭБК были исследованы в работах Давлетбаевой И.М. [135, 136].

При получении разветвленных АЭБК триэтаноламин (ТЭА) использовался в качестве центра ветвления, а основным элементом построения АЭБК являлась борная кислота. Как было ранее показано, борная кислота активно реагирует с гидроксильными группами ТЭА. Реакции с гликолями протекают с меньшей активностью, требуют повышенных температур и использования в качестве катализатора хлорида меди (II). Для получения аминоэфиров борной кислоты, был использован полиоксиэтиленгликоль с числом оксиэтиленовых звеньев 9 (ПЭГ). Мольное соотношение $[ТЭА]:[H_3BO_3]:[ПЭГ]$ при этом составляло 1:6:11. АЭБК был использован в качестве основы для последующей разработки его макромолекулярной структуры.

Схема синтеза АЭБК представлена на рисунке 3.1.

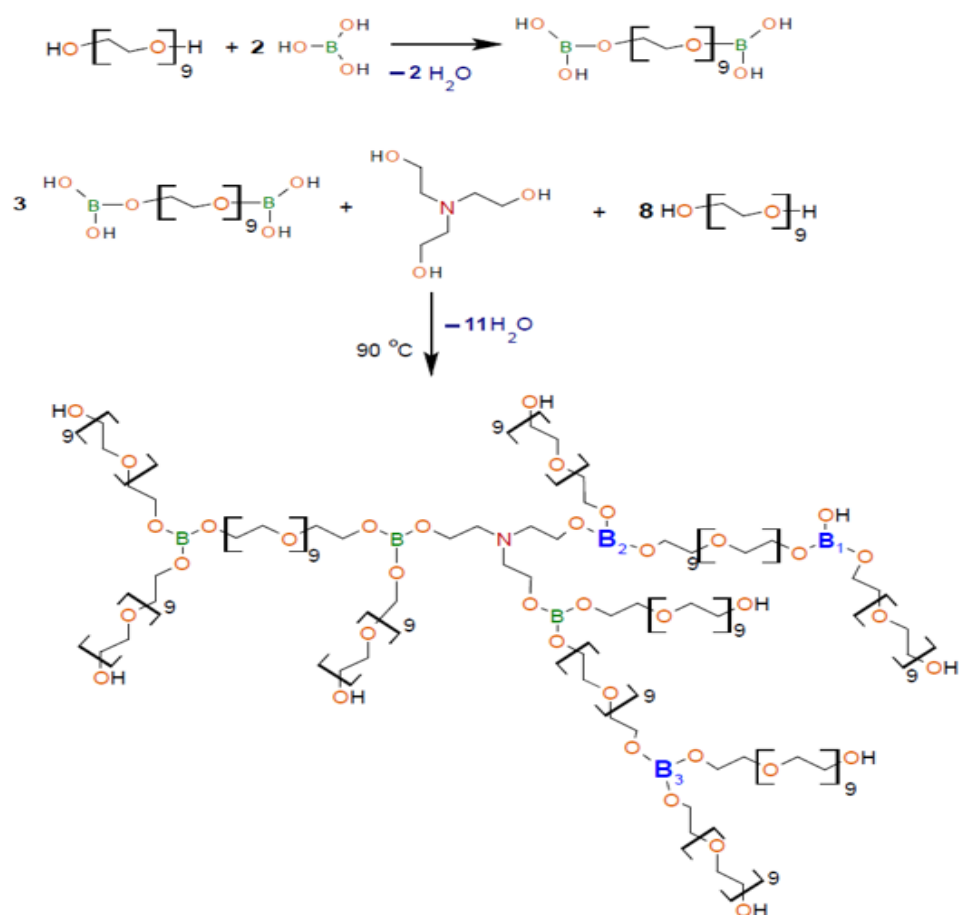


Рисунок 3.1 – Схема синтеза аминоэфиров борной кислоты при [ТЭА]:[Н₃ВО₃]:[ПЭГ]=1:6:11 [142,143]

Такие характеристики структуры АЭБК как высокая разветвленность, наличие терминальных гидроксильных групп предполагает возможность активного влияния на их пространственную упаковку и межмолекулярные взаимодействия путём внедрения в структуру АЭБК объёмных соединений. В связи с этим на основе моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) и соединений, содержащих терминальные эпоксидные группы – эпоксидная смола (ЭД-20, содержание 4,4'-дигидрокси-2,2'-дифенилпропана составляет 80 мас.%) и полиэдральный октаглицидил-силсесквиоксан (Gl-POSS) – синтезировались аддукты, содержащие не менее двух гидроксильных групп. Принципиальное отличие между ними заключается в различной функциональности по гидроксильным группам и объёме, занимаемом в структуре модифицированных АЭБК.

3.1 Синтез и исследование модифицированных аминоэфиров борной кислоты [1, 139 - 156]

3.1.1 Синтез терминированных гидроксильными группами аддуктов ЭМД, ЭД, ЭМ и ДЭА-GI-POSS и модифицированных АЭБК

Путём взаимодействия ЭД-20, МЭА и ДЭА был получен аддукт ЭМД (рис. 3.2). Завершённость реакции определяли путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп в продуктах взаимодействия. Аддукт ЭМД представляет собой вязкую жидкость янтарного цвета. Аддукт ЭМД был использован для создания стерических затруднений в составе АЭБК-ЭМД (рис. 3.3).

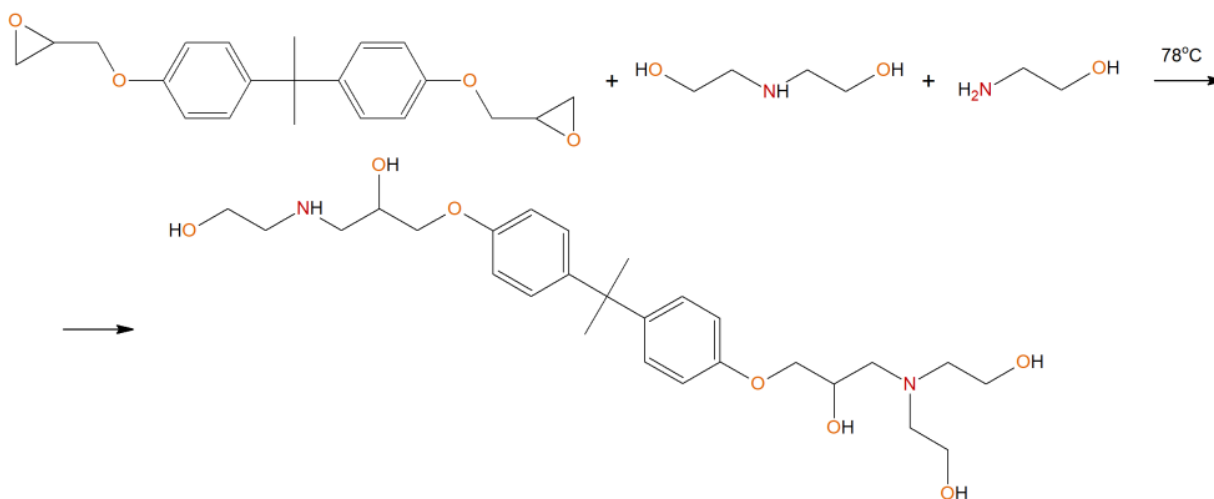


Рисунок 3.2 – Схема синтеза ЭМД

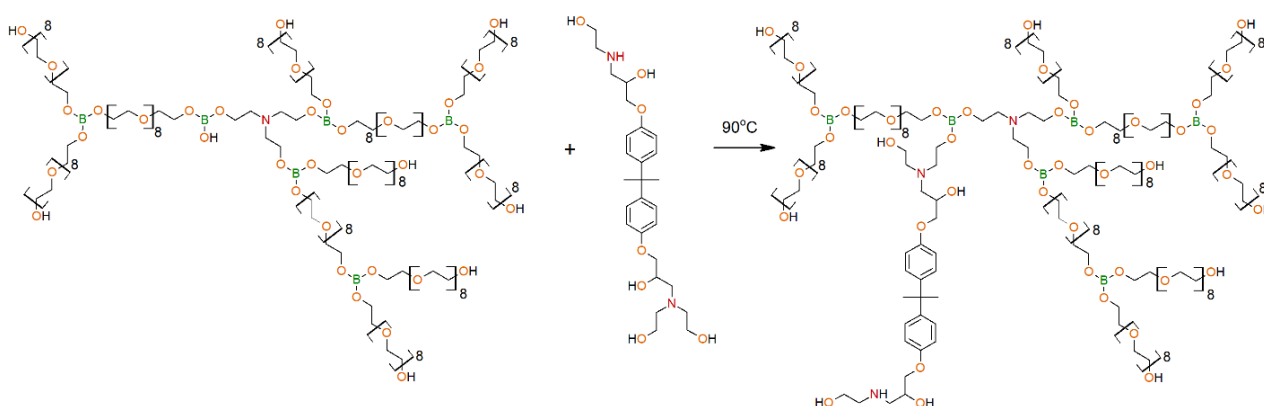


Рисунок 3.3 – Схема синтеза АЭБК-ЭМД

Путём взаимодействия ЭД-20 и ДЭА был получен аддукт ЭД (рис. 3.4). Завершённость реакции определяли путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп в продуктах взаимодействия. Аддукт ЭД представляет собой вязкую жидкость янтарного цвета. Аддукт ЭД был использован для создания стерических затруднений в составе АЭБК-ЭД (рис. 3.5).

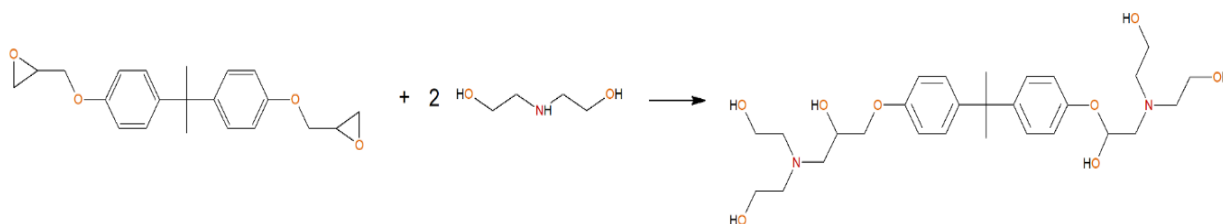


Рисунок 3.4 – Схема синтеза ЭД

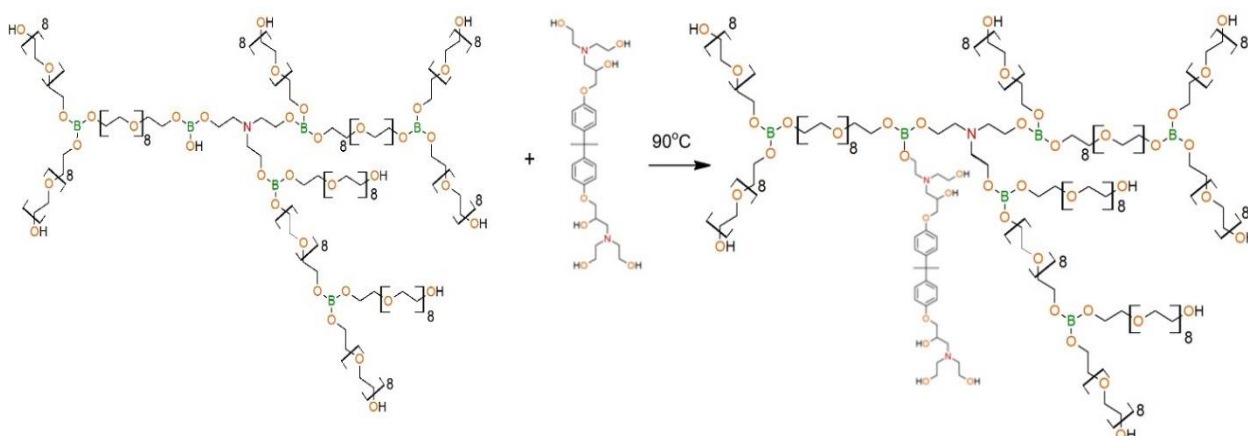


Рисунок 3.5 – Схема синтеза АЭБК-ЭД

Путём взаимодействия ЭД-20 и МЭА был получен аддукт ЭМ (рис. 3.6). Завершённость реакции определяли путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп в продуктах взаимодействия. Аддукт ЭМ представляет собой вязкую жидкость янтарного цвета. Аддукт ЭМ был использован для создания стерических затруднений в составе АЭБК-ЭМ (рис. 3.7).

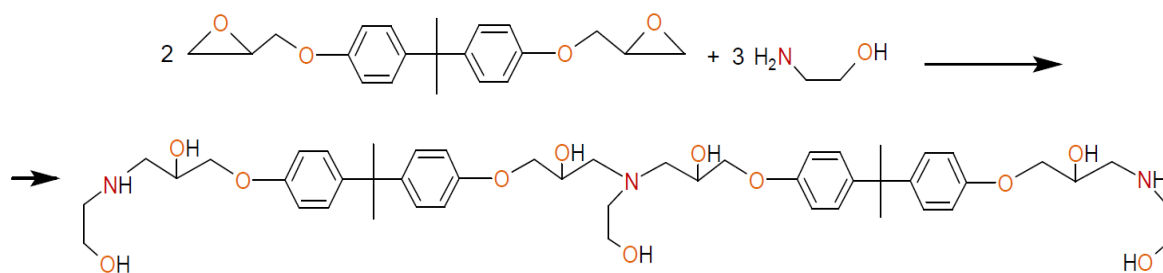


Рисунок 3.6 – Схема синтеза ЭМ

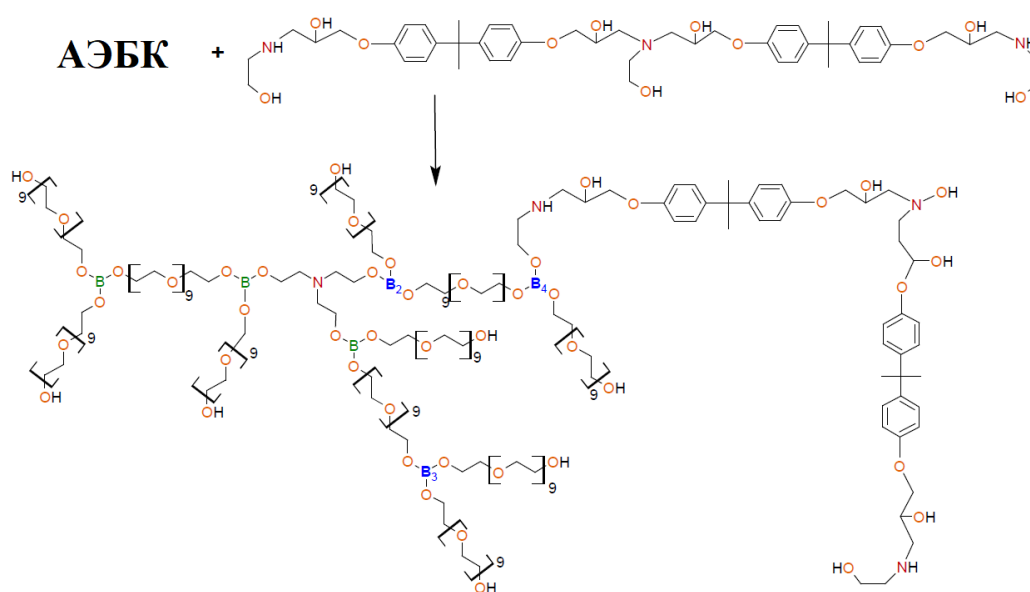


Рисунок 3.7 – Схема синтеза АЭБК-ЭМ

Путём взаимодействия Gl-POSS и ДЭА был получен аддукт ДЭА-Gl-POSS (рис. 3.8). Завершённость реакции определяли путём титриметрического определения содержания эпоксидных групп в продуктах взаимодействия. Аддукт ДЭА-Gl-POSS представляет собой бесцветную вязкую жидкость. Аддукт ДЭА-Gl-POSS был использован для создания стерических затруднений в составе ДЭА-Gl-POSS (рис. 3.9).

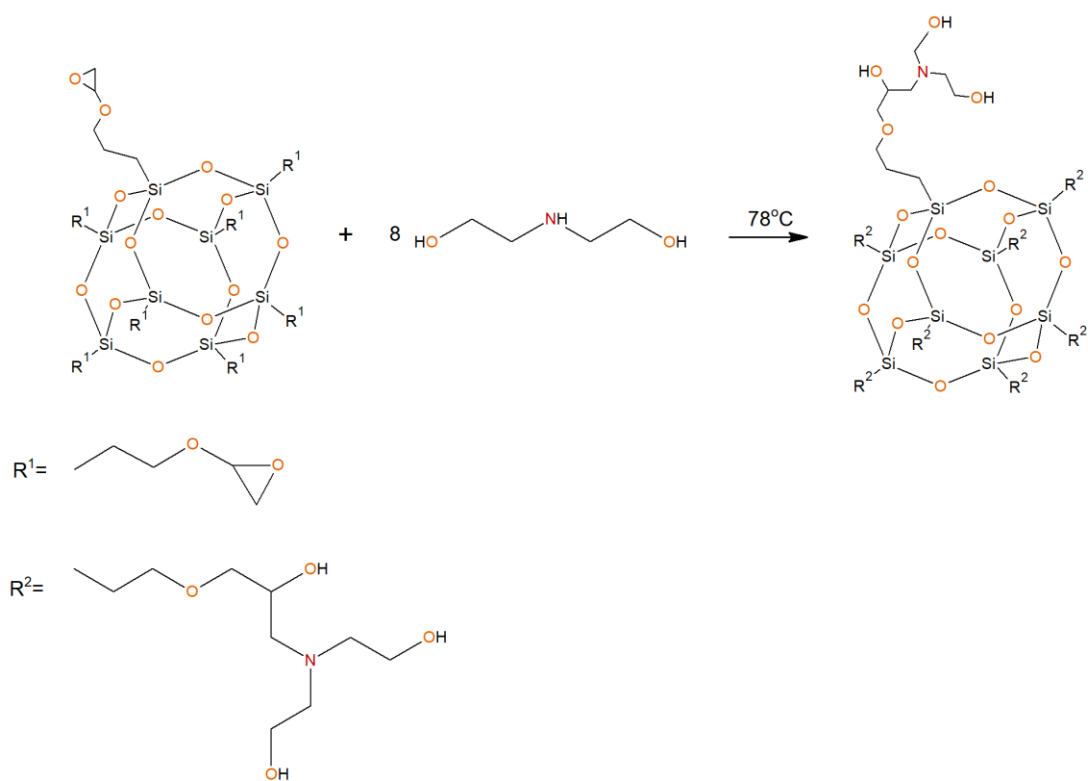


Рисунок 3.8 – Схема синтеза ДЭА-GI-POSS

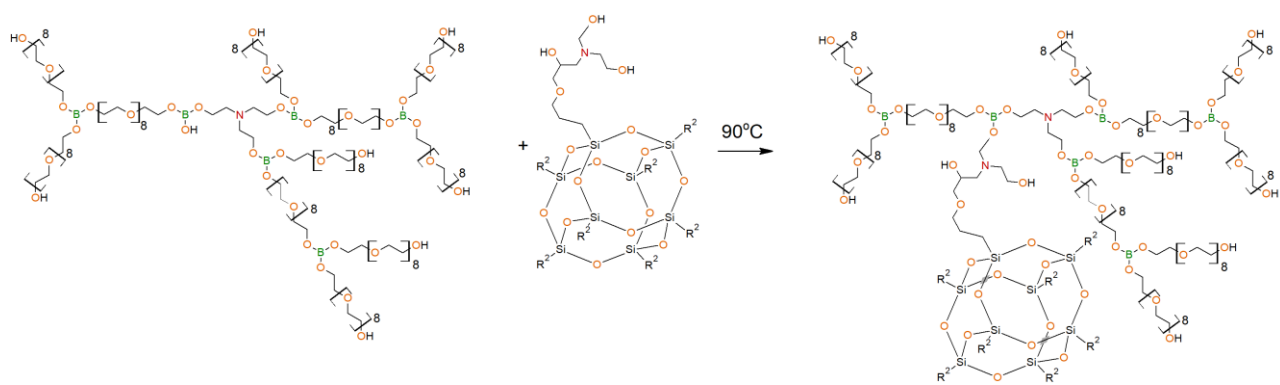


Рисунок 3.9 – Схема синтеза АЭБК-ДЭА-GI-POSS

Схемы, приведённые на рисунках 3.5, 3.7 и 3.9 показывают только предполагаемое местоположение аддуктов в структуре АЭБК.

3.1.2 Исследование модифицированных аминоэфиров борной кислоты

3.1.2.1 Исследования с использованием ^{11}B ЯМР [140]

Особенности химического строения АЭБК и модифицированных АЭБК на примере АЭБК-ЭМ исследовали с использованием метода ^{11}B ЯМР спектроскопии (Рис. 3.10). По данным, приведенным в [14,15], химический сдвиг атома бора в борной кислоте составляет 20,04 м.д. В данной работе химические сдвиги атомов бора в структуре АЭБК определяли по спектрам ^{11}B ЯМР различных образцов: раствор H_3BO_3 в ПЭГ ($[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:1$), эфир борной кислоты, полученный при $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$, аминоэфир борной кислоты, полученный при мольном соотношении $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12$. На ^{11}B ЯМР спектре борной кислоты, растворенной в ПЭГ, наблюдается сигнал с химическим сдвигом 19.51 ppm. Для эфира борной кислоты, полученного при $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$ наблюдается один широкий сигнал при 19.57 ppm, включающий в себя атомы бора в частично этерифицированном эфире борной кислоты, содержащем свободную В–ОН группу (B_1 , рис. 3.10) и атомы бора, входящие в полностью этерифицированный эфир борной кислоты (B_2). При использовании для этерификации борной кислоты дополнительно триэтаноламина в синтезе АЭБК, возникает атом бора (B_3), находящийся в центральном узле структуры АЭБК. Атому бора B_3 здесь соответствует сигнал с химическим сдвигом 14.40 ppm. При этом происходит смещение сигнала 19.51 ppm до 19.01 и ещё большее его расширение. Для АЭБК, содержащих в своей структуре аддукт ЭМ, также наблюдается увеличение относительной интенсивности сигнала при 14,20 ppm. Кроме того, в спектрах наблюдается слабый широкий сигнал в области ~ 10 ppm, обусловленный атомом бора B_4 , соседствующим с ЭМ, внедренным в структуру АЭБК (спектр 5, рис. 3.10).

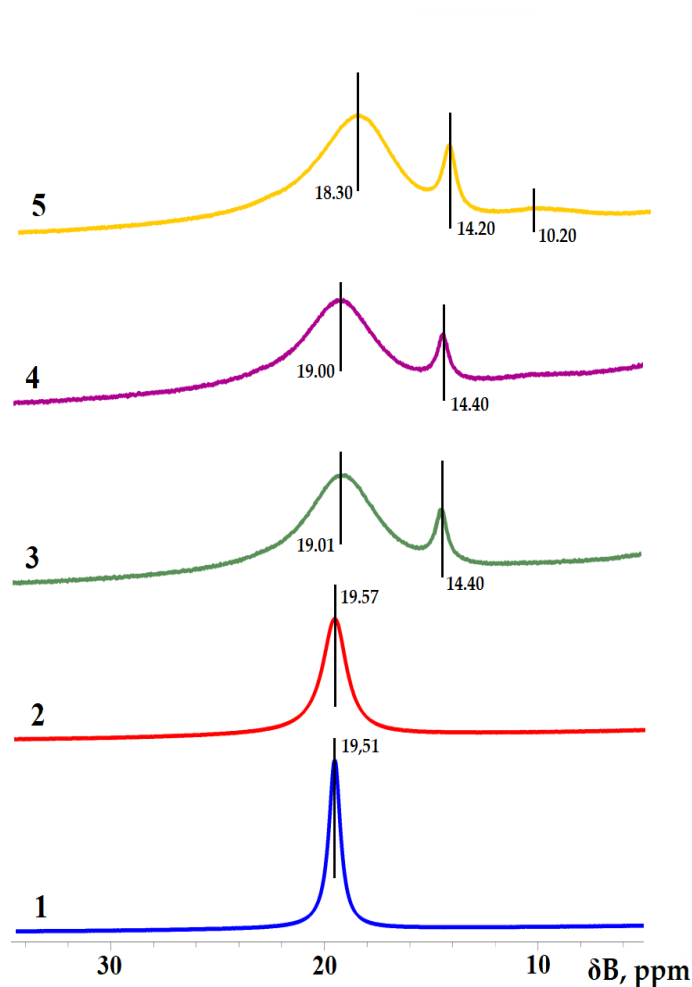


Рисунок 3.10 – Спектры ^{11}B ЯМР, полученные при следующих молярных соотношениях: 1 – $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:1$ (19,51 ppm); 2 – $[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:3$ (19.57 ppm); 3 – $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12$ (АЭБК) (19.01 ppm; 14.40 ppm); 4 – $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12 + 0.1\%$ ЭМ (19.00 ppm; 14.40 ppm); 5 – $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ПЭГ}]=1:6:12 + 2.0\%$ ЭМ (18.30 ppm; 14.20 ppm, 10.20 ppm)

Данные спектроскопии ^{11}B ЯМР позволяют полагать, что присутствие свободных связей В-ОН создает перспективу для протекания реакций с участием ОН-групп. В этом случае в АЭБК до проведения реакции уретанообразования могут быть введены функционально активные органические соединения. Таким образом, измерения спектров ЯМР ^{11}B позволяют предположить, что аддукт ЭМ внедряется в структуру АЭБК, образуя АЭБК-ЭМ.

3.1.2.2 ИК-спектроскопические исследования

Для исследования особенностей межмолекулярных взаимодействий гидроксильных групп, входящих в состав АЭБК, были проведены ИК-спектроскопические исследования взаимодействия АЭБК с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) при эквимольном соотношении OH и NCO групп ($[\text{OH}]:[\text{NCO}] = 1:1$). Начало измерения ИК-спектров составило 10 минут от начала взаимодействия (рис. 3.11, 3.12, 3.13). Интервал между измерениями составил 10 минут.

Согласно рисунку 3.13 наблюдается практически полное расходование изоцианатных групп.

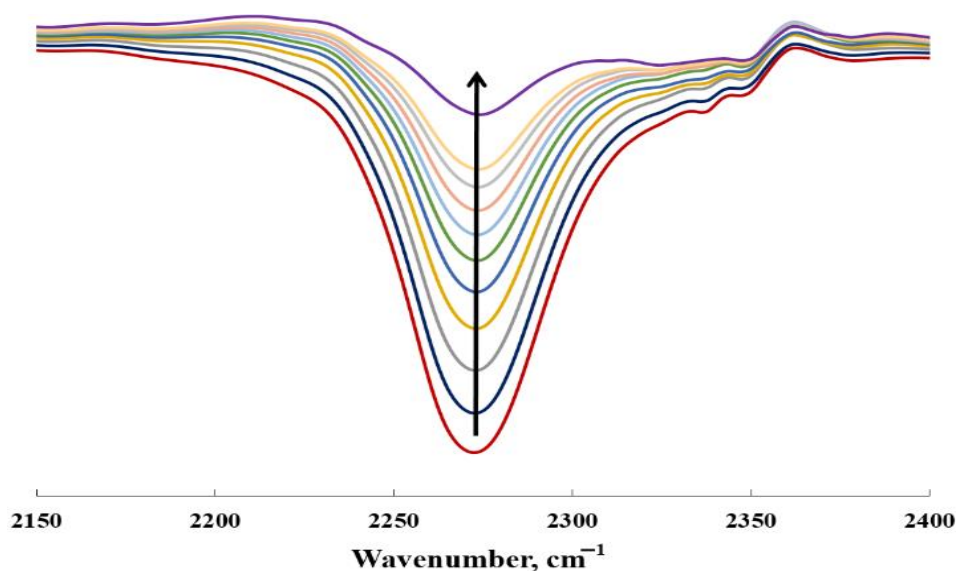


Рисунок 3.11 – Изменение интенсивности сигнала 2275 cm^{-1} (изоцианатная группа) при взаимодействии АЭБК с ТДИ

В начальный период реакции наблюдается рост аналитической полосы в области 1732 cm^{-1} , обусловленный валентными колебаниями свободного карбонила уретановой группы (рис. 3.12). Через некоторое время после начала реакции появляется и растет плечо в области 1710 cm^{-1} , обусловленное

межмолекулярными взаимодействиями с участием карбонила уретановой группы.

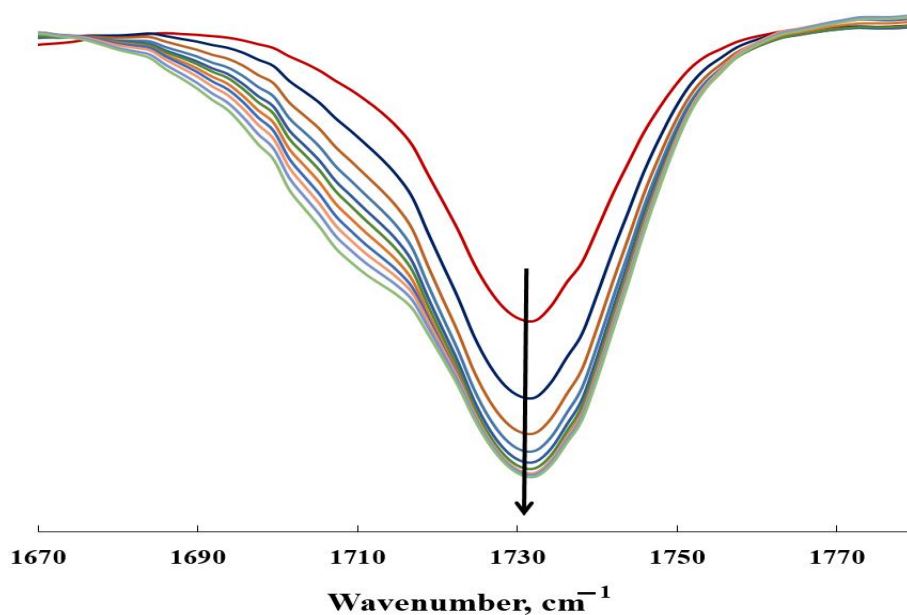


Рисунок 3.12 – Изменение интенсивности сигнала 1732 см^{-1} (карбонильная группа в составе уретановой группы) при взаимодействии АЭБК с ТДИ

Свободные гидроксильные группы на ИК-спектрах проявляются в виде полос поглощения в области 3480 см^{-1} , димерные ассоциаты при 3430 см^{-1} , а область поглощения гидроксильных групп, объединённых в тримеры, сдвигается до 3350 см^{-1} (рис. 3.13). В процессе взаимодействия 2,4-толуиленизодицианата с АЭБК свободные и димерные гидроксильные группы расходятся. Гидроксильные группы, объединённые в тримеры, практически не вступают в реакцию уретанообразования.

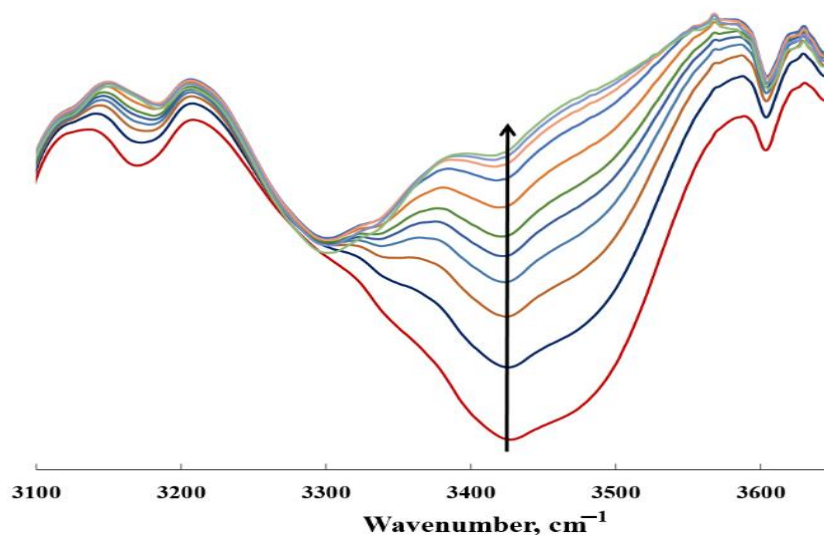


Рисунок 3.13 – Изменение интенсивности спектра при 3480 / 3430 / 3350 cm^{-1} (свободная гидроксильная / димерные ассоциаты / тримерные ассоциаты) при взаимодействии АЭБК с ТДИ

3.1.2.3 Исследования с использованием динамического светорассеяния

Введение крупных объемных заместителей способно оказывать влияние на размер надмолекулярных образований (кластеров), возникающих в результате межмолекулярных взаимодействий молекул АЭБК.

Для проведения исследований были синтезированы АЭБК с использованием в качестве гликолевой составляющей низкомолекулярного триэтиленгликоля (ТЭГ). АЭБК были получены при мольном соотношении $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ТЭГ}] = 1:3:6$ (АЭБК-3-ТЭГ) и $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]:[\text{ТЭГ}] = 1:6:12$ (АЭБК-6-ТЭГ). Согласно измерениям распределения частиц по размерам (рис. 3.14), АЭБК-3-ТЭГ и АЭБК-6-ТЭГ формируют крупные кластерные объединения. Средний размер кластеров для АЭБК-3-ТЭГ составляет 600 нм, а для АЭБК-6-ТЭГ растет до 1200 нм.

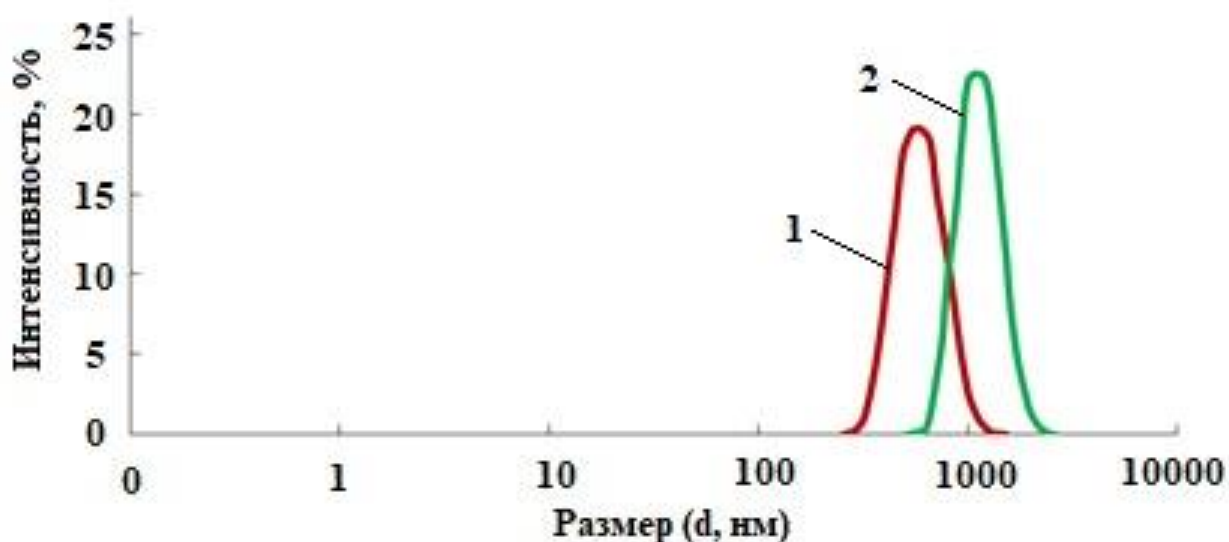


Рисунок 3.14 – Распределение частиц по размерам для АЭБК-3-ТЭГ (1) и АЭБК-6-ТЭГ (2) в водной среде

Несмотря на то, что ПЭГ имеет более высокую в сравнении с ТЭГ молекулярную массу, вероятность участия АЭБК в формировании крупных кластерных объединений не изменяется. Оказалось, что размеры АЭБК (2242 нм) сопоставимы с размерами АЭБК-6-ТЭГ (рис. 3.15, табл.3.1.).

Использование же аддукта ЭМ приводит к значительному уменьшению размеров частиц АЭБК-ЭМ в сравнении с размерами немодифицированного АЭБК (табл. 3.1, рис. 3.15). Это обстоятельство можно объяснить тем, что ассоциативные взаимодействия терминальных гидроксильных ведут к кластеризации АЭБК. Аддукт ЭМ, являясь объемным соединением, частично разбивает ассоциативные взаимодействия, а размеры кластеров АЭБК уменьшаются.

Таблица 3.1 – Результаты измерений, проведённых с использованием динамического светорассеяния для АЭБК-ЭМ

ЭМ, мас.%	Размеры частиц, нм	Интенсивность, %
0	2242	22,4
0,25	342	9,8
0,5	159	10,1
1,0	94	9,4

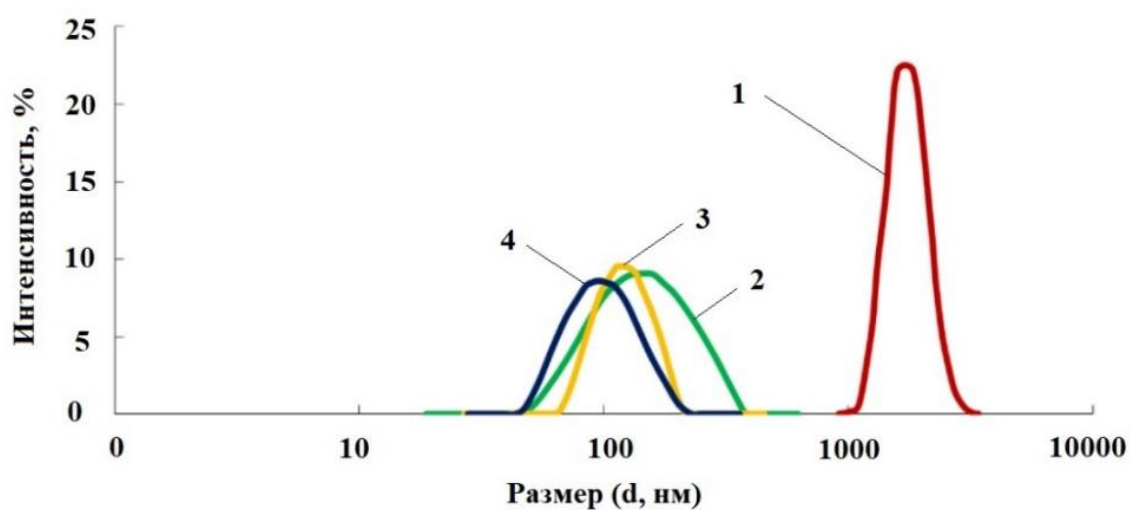


Рисунок 3.15 – Распределение частиц по размерам для АЭБК (1) и АЭБК-ЭМ при содержании ЭМ в водной среде: 0,5 (2); 0,75 (3); 1,0 (4) мас.%

Использование небольших количеств ЭМД также создает препятствия для образования кластеров высокой плотности и приводит к уменьшению размера частиц АЭБК-ЭМД до 150 нм (рис. 3.16).

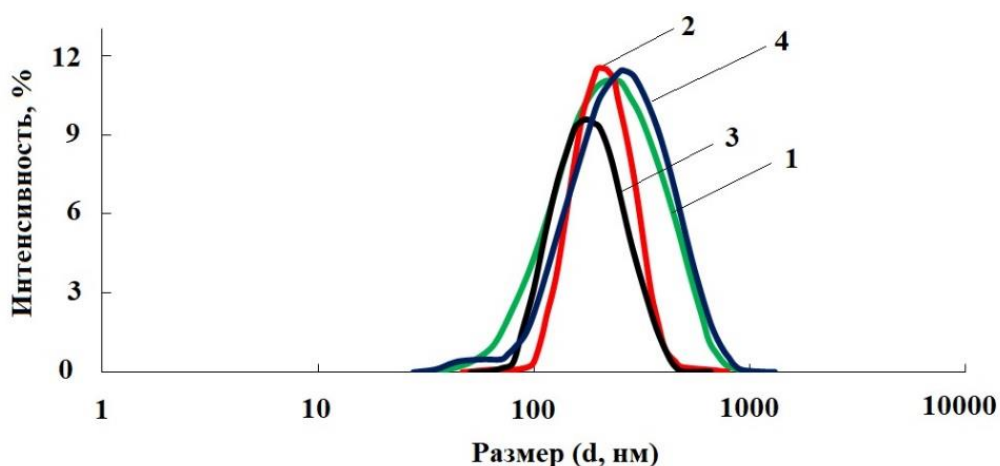


Рисунок 3.16 – Распределение частиц по размерам для АЭБК-ЭМД при содержании ЭМД в водной среде: 0,25 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,25 (4) мас.%

Распределение частиц по размерам для АЭБК-ЭМД в сравнении с АЭБК-ЭМ оказалось более узким. Однако, в обоих случаях значения размеров частиц модифицированных АЭБК остались большими. В связи с этим можно сделать вывод, что АЭБК-ЭМ и АЭБК-ЭМД, подобно АЭБК-3-ТЭГ и АЭБК-6-ТЭГ, участвуют в межмолекулярных взаимодействиях, сопровождающихся образованием кластеров различной плотности.

3.1.2.4 Исследования реологических свойств

Данные, полученные с использованием метода динамического светорассеяния коррелируют с результатами измерения температурных зависимостей динамической вязкости (рис. 3.17, 3.18). О том, что надмолекулярная структура АЭБК-ЭМ отличается от характера взаимодействия молекул АЭБК, свидетельствует существенное различие не только в значениях их динамической вязкости, но и самого характера температурных зависимостей. Соответственно падению размеров частиц АЭБК-ЭМ с ростом содержания в их составе ЭМ, понижаются и значения их динамической вязкости. Кроме того, особенностью кластеров АЭБК и АЭБК-

ЭМ является существенно более высокая их вязкость в сравнении с ПЭГ, используемым в синтезе этих соединений.

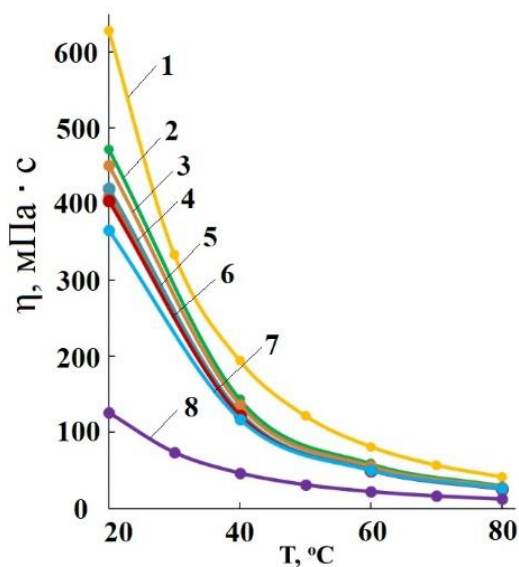


Рисунок 3.17 – Температурные зависимости динамической вязкости АЭБК-ЭМ, полученных при содержании ЭМ: 0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1,0 (5), 1,5 (6), 2,0 (7) мас.% и ПЭГ (8)

Значения динамической вязкости также изменяются в зависимости от содержания ДЭА-GI-POSS в составе АЭБК-ДЭА-GI-POSS (рис. 3.19).

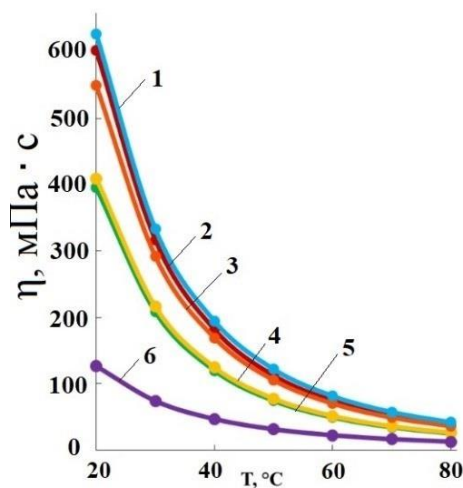


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости динамической вязкости АЭБК-ДЭА-GI-POSS, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0 (1), 0,5 (2), 0,7 (3), 0,8 (4), 1,0 (5) мас.% и ПЭГ (6)

Исходя из того факта, что вязкость высокоразветвленных олигомеров характеризуется низкими значениями по сравнению с линейными аналогами [58,59], можно сделать вывод, что причина высокой вязкости АЭБК, АЭБК-ЭМ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS связана с существованием сетки межмолекулярных взаимодействий (рис. 3.19).

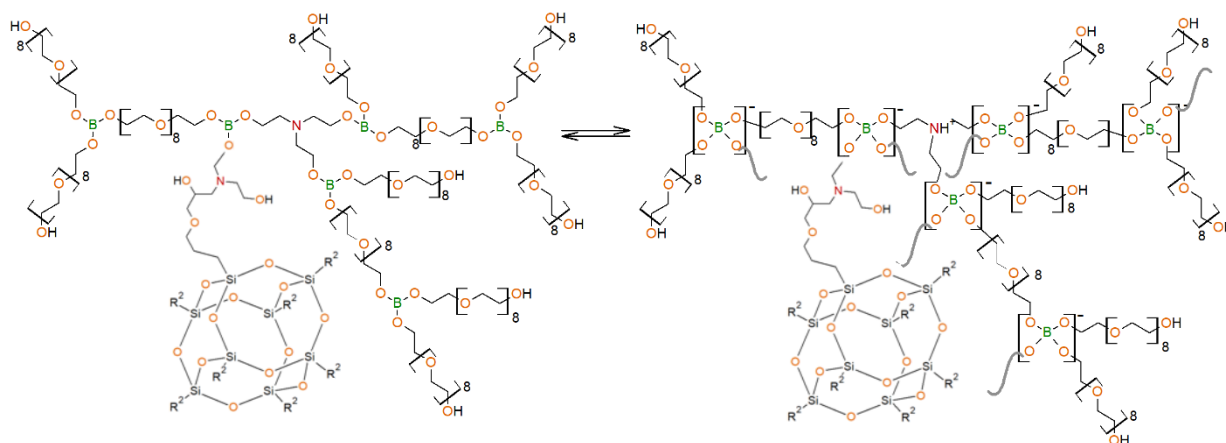


Рисунок 3.19 — Схема возникновения межмолекулярных взаимодействий на примере АЭБК-ДЭА-GI-POSS

3.2 Исследование полиуретанов, полученных с использованием модифицированных аминокэфиров борной кислоты [139-143]

Полученные АЭБК-ЭМ, АЭБК-ЭМД и АЭБК-ДЭА-GI-POSS были использованы в качестве основы для синтеза борорганических полиуретанов. Для этих целей проводилось взаимодействие АЭБК-ЭМ, АЭБК-ЭМД и АЭБК-ДЭА-GI-POSS с полиизоцианатом (ПИЦ), представляющим собой смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата с его полифункциональными производными. Соответствующие им полиуретаны получили обозначение как АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ. Полиуретаны, полученные на основе АЭБК, будут обозначены как АЭБК-ПУ.

Синтез полиуретанов проводили при массовом соотношении [АЭБК]:[ПИЦ]=1:1, температуре 22-24 °С и без использования растворителя. Данное соотношение было установлено экспериментально в качестве

оптимального и дальнейшие исследования проводились на полимерах, полученных при данных условиях.

3.2.1 Исследование паропроницаемости

Для пленочных образцов АЭБК-ЭМД-ПУ (рис. 3.20) и АЭБК-ЭМ-ПУ (рис. 3.21) значения коэффициента паропроницаемости (WVP) при 22 °С мало зависят от содержания ЭМ и ЭМД. При повышении температуры до 40 °С наблюдается заметное увеличение значений WVP. В этом случае использование АЭБК-ЭМД для синтеза соответствующего полиуретана приводит к двукратному увеличению WVP по сравнению с немодифицированным АЭБК-ПУ. При увеличении содержания ЭМД в АЭБК-ЭМД до 2,25 мас.%, WVP может достигать значений 1820 г/м² за 24 часа при 40 °С (рис.3.20). Отношение значений WVP, полученных при 40 °С и 22 °С для не модифицированного АЭБК-ПУ составляет 2,5, для АЭБК-ПУ, модифицированного 1,5 мас.% ЭМД оно составляет 5,4, а для АЭБК-ПУ, модифицированного 2,25 мас.% ЭМД достигает 6,2.

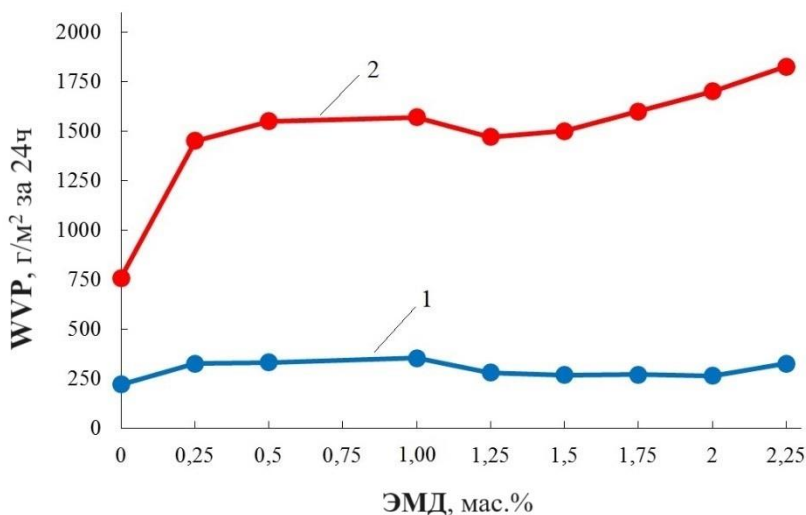


Рисунок 3.20 – Зависимости WVP для АЭБК-ЭМД-ПУ от содержания ЭМД, мас.%. T= 22 °С (1), T= 40 °С (2)

Повышение WVP для АЭБК-ЭМ-ПУ в сравнении с АЭБК-ПУ носит еще более явный характер (рис.3.21). Так, при содержании 0,25 мас.% ЭМ в составе АЭБК-ЭМ-ПУ, значение WVP при 40 °С составляет 2799 г/м² за 24 часа, что практически в два раза выше максимального значения WVP для АЭБК-ЭМД-ПУ и почти в три раза выше значений для АЭБК-ПУ. Данное явление может свидетельствовать о существенном эффекте разрыхления структуры при использовании заместителей более объемного характера, в результате чего облегчается диффузия паров через полимерную матрицу. Отношение значений WVP, полученных при 40 °С и 22 °С для АЭБК-ЭМ-ПУ, модифицированного 0,25 мас.% ЭМ составляет 11,2.

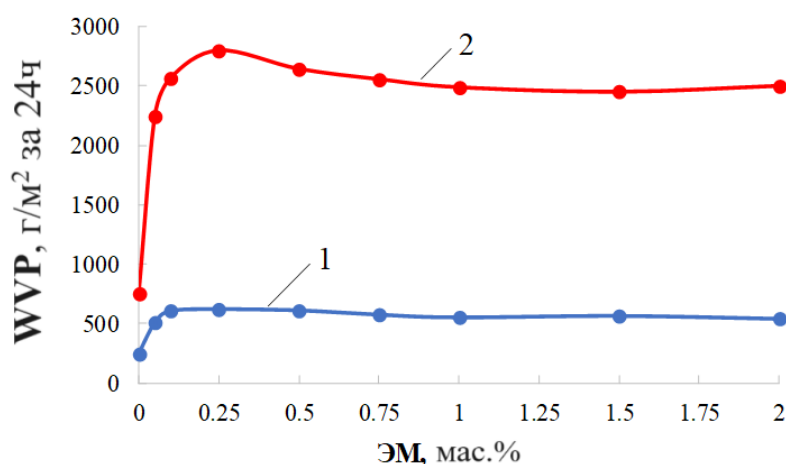


Рисунок 3.21 – Зависимости WVP для АЭБК-ЭМ-ПУ от содержания ЭМ, мас.%. T= 22 °С (1), T= 40 °С (2)

Подобно АЭБК-ЭМ-ПУ и АЭБК-ЭМД-ПУ, значения паропроницаемости для АЭБК-ЭД-ПУ (рис. 3.22) практически не зависят от содержания аддукта ЭД в составе АЭБК-ЭД-ПУ при температуре 22 °С, и наблюдается резкий рост WVP при проведении процесса при 40 °С. Для АЭБК-ЭД-ПУ, полученных при содержании 1,5 мас.% ЭД значение WVP может достигать 1989 г/м² за 24 часа при 40 °С. Отношение значений WVP, полученных при 40 °С и 22 °С для АЭБК-ЭД-ПУ, модифицированного 1,5 мас.% ЭД составляет 7,9.

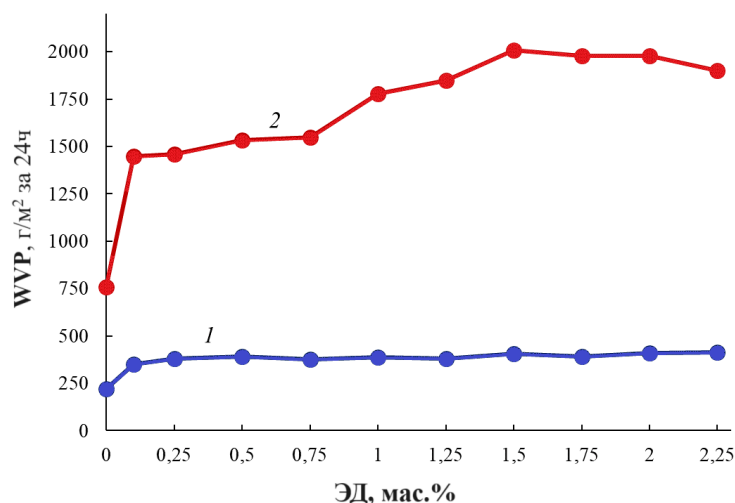


Рисунок 3.22 – Зависимости WVP для АЭБК-ЭД-ПУ от содержания ЭД, мас.%. T= 22 °C (1), T= 40 °C (2)

Для пленочных образцов АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ также были измерены значения паропроницаемости (рис. 3.23). Полученные данные также свидетельствуют о высоких значениях WVP для пленочных образцов АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ. Подобно АЭБК-ЭМД-ПУ, АЭБК-ЭД-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ, значения WVP при 22 °C для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ мало зависят от содержания аддукта ДЭА-GI-POSS. При повышении температуры до 40 °C наблюдается заметное увеличение WVP. Использование ДЭА-GI-POSS в синтезе АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ приводит к двукратному увеличению WVP по сравнению с АЭБК-ПУ. Для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, полученных при содержании 1,4 мас.% ДЭА-GI-POSS значение WVP может достигать 1880 г/м² за 24ч при 40 °C. Для АЭБК-ПУ отношение WVP, измеренному при 40 °C к WVP, измеренному при 22 °C составляет 2,5; для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, модифицированного 0,3 мас.% ДЭА-GI-POSS соответствующее соотношение достигает 7,6. Для АЭБК-ДЭА-GI-POSS с содержанием 1,4 мас.% ДЭА-GI-POSS отношение WVP, измеренному при 40 °C к WVP, измеренному при 22 °C составляет 4,6.

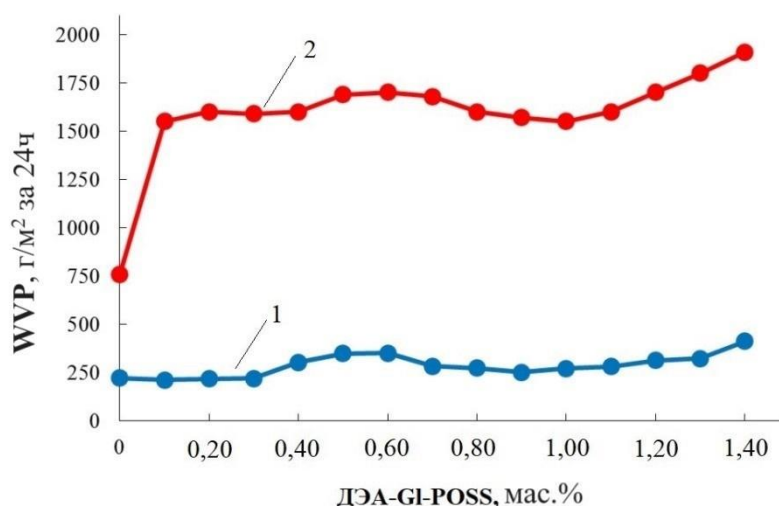


Рисунок 3.23 – Зависимости WVP для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ от содержания ДЭА-GI-POSS, мас.%. T=22 °C (1), T=40 °C (2)

Таким образом, как жесткие объёмные ароматические блоки, которые являются структурным элементом диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в составе ЭМД и ЭМ, так и кремнийорганическая объёмная структура в составе ДЭА-GI-POSS играют ключевую роль в надмолекулярной организации АЭБК-ЭМ-ПУ, АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ. В результате этого макромолекулярная упаковка полиуретанов становится более рыхлой и ведет к повышению значений их паропроницаемости.

3.2.2 Исследование механического и термомеханического поведения

Согласно измерениям ТМА и ДМА (рис. 3.24-3.25), температура стеклования АЭБК-ЭМД-ПУ, полученного при содержании ЭМД = 1 мас.% находится в районе 25 °C. При дальнейшем увеличении содержания ЭМД в составе АЭБК-ЭМД температура стеклования достигает 40 °C.

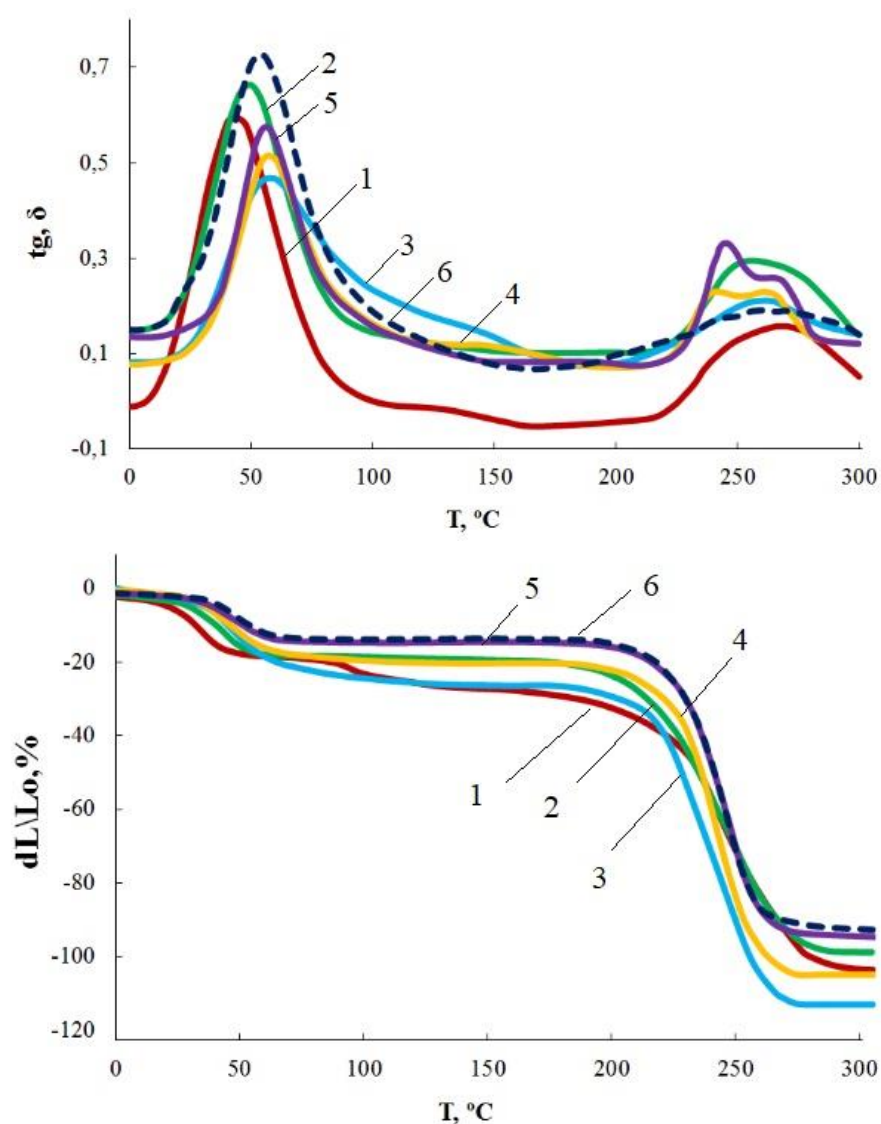


Рисунок 3.24 – Кривые ДМА и ТМА для АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании ЭМД: 1,0 (1), 1,25 (2) 1,75 (3), 2,0 (4), 2,25 (5), 0,0 (6) мас.%

Согласно рисунку 3.25, термомеханическое поведение образцов АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, а также их паропроницаемость носят иерархический характер. В целом полимеры обладают высокой термостойкостью, достигающей 240 $^{\circ}\text{C}$. Оказалось, что температура начала сегментальной подвижности зависит от содержания ДЭА-GI-POSS в составе АЭБК-ДЭА-GI-POSS. Так, при 0,1 мас.% ДЭА-GI-POSS наблюдается самая высокая температура α -перехода (80 $^{\circ}\text{C}$), которая снижается с увеличением содержания аддукта до 0 $^{\circ}\text{C}$.

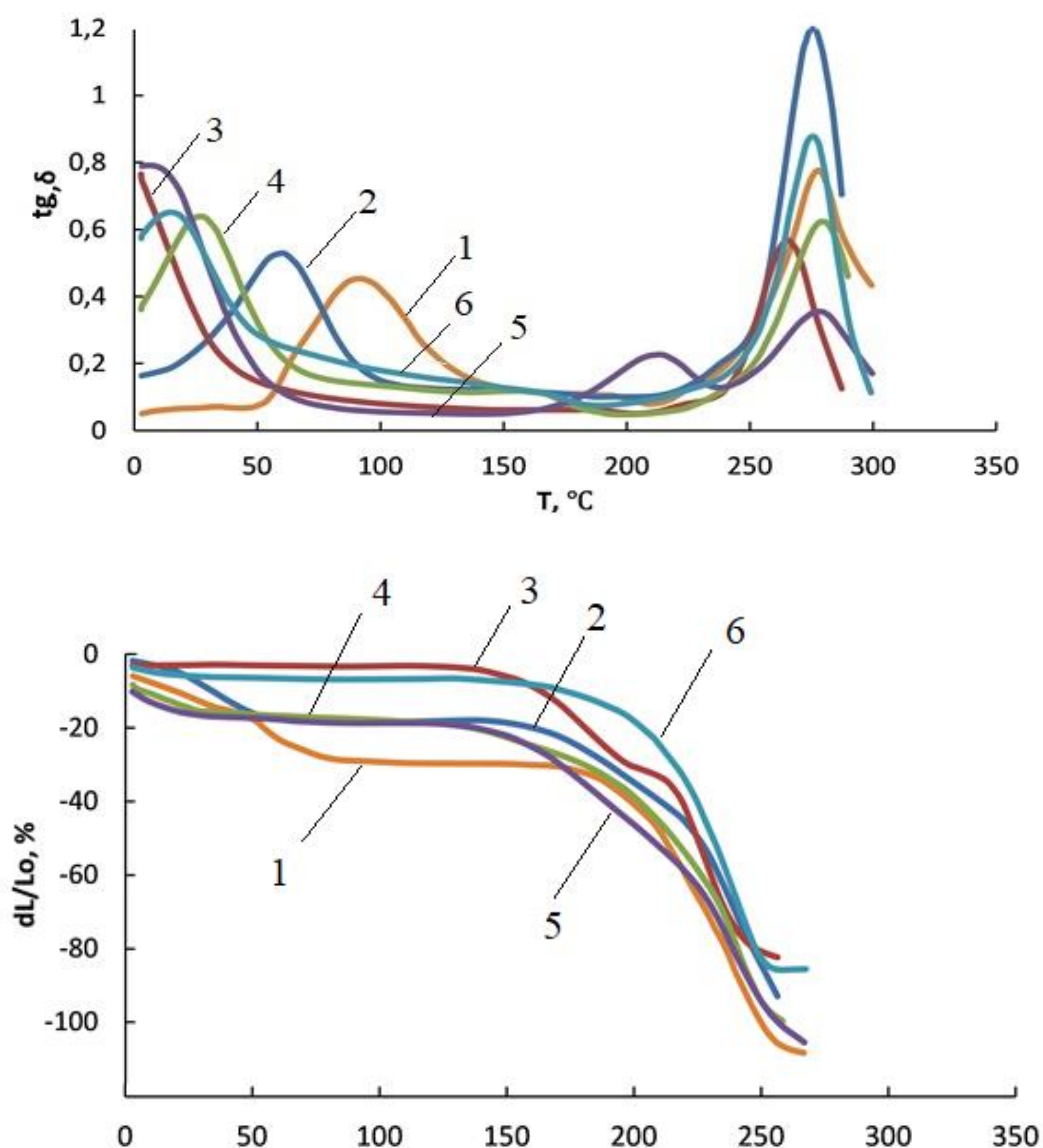


Рисунок 3.25 – Кривые ДМА и ТМА для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0,1 (1), 0,3 (2), 0,6 (3), 0,8 (4), 1,0 (5), 1,5 (6) мас.%

Важным выводом проведенных исследований является отсутствие корреляции между температурой стеклования и значениями WVP для АЭБК-ЭМД-ПУ.

В соответствии с изменением термомеханического поведения образцов изменяется и их физико-механические характеристики. Так, при увеличении содержания ДЭА-GI-POSS до 0,5 мас.%, образцы АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ сохраняют относительно высокие значения прочности (рис. 3.26). При

дальнейшем увеличении содержания ДЭА-GI-POSS выше 0,6 мас.% наблюдаются относительно низкие значения прочности и относительно высокие значения удлинения при растяжении.

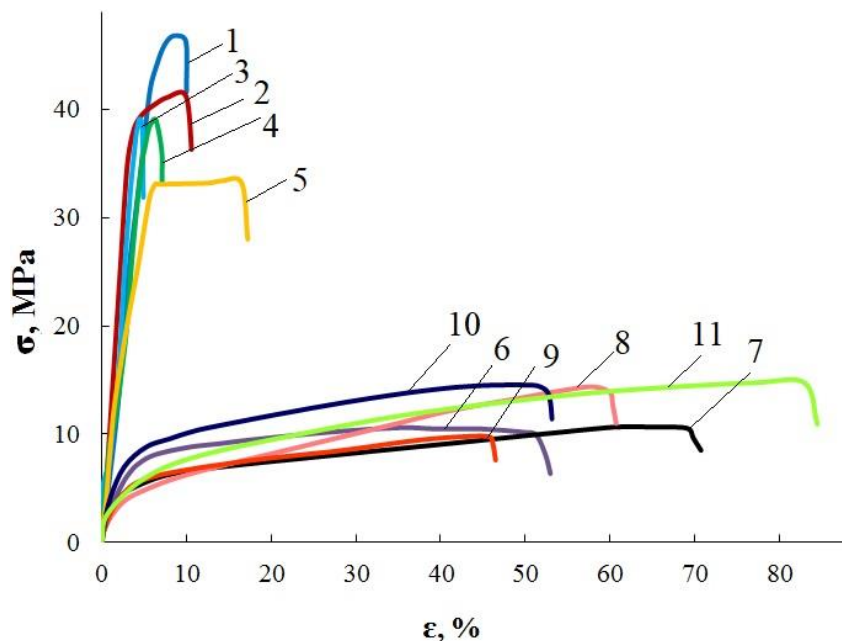


Рисунок 3.26 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ, полученных при содержании ДЭА-GI-POSS: 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,7 (7), 0,8 (8) 0,9 (9), 1,0 (10) мас.%

Исследования механических свойств показали, что прочность АЭБК-ЭМД-ПУ изменяются неаддитивно с увеличением содержания ЭМД, проявляя области падения и последующего увеличения (рис. 3.27). Такое явление обычно связывают с иерархией надмолекулярной структуры. То есть, небольшие количества образуют первичную структуру, в которой элементы макромолекулы образуют дополнительные межмолекулярные связи. Увеличение содержания ЭМД изменяет способы построения таких структур.

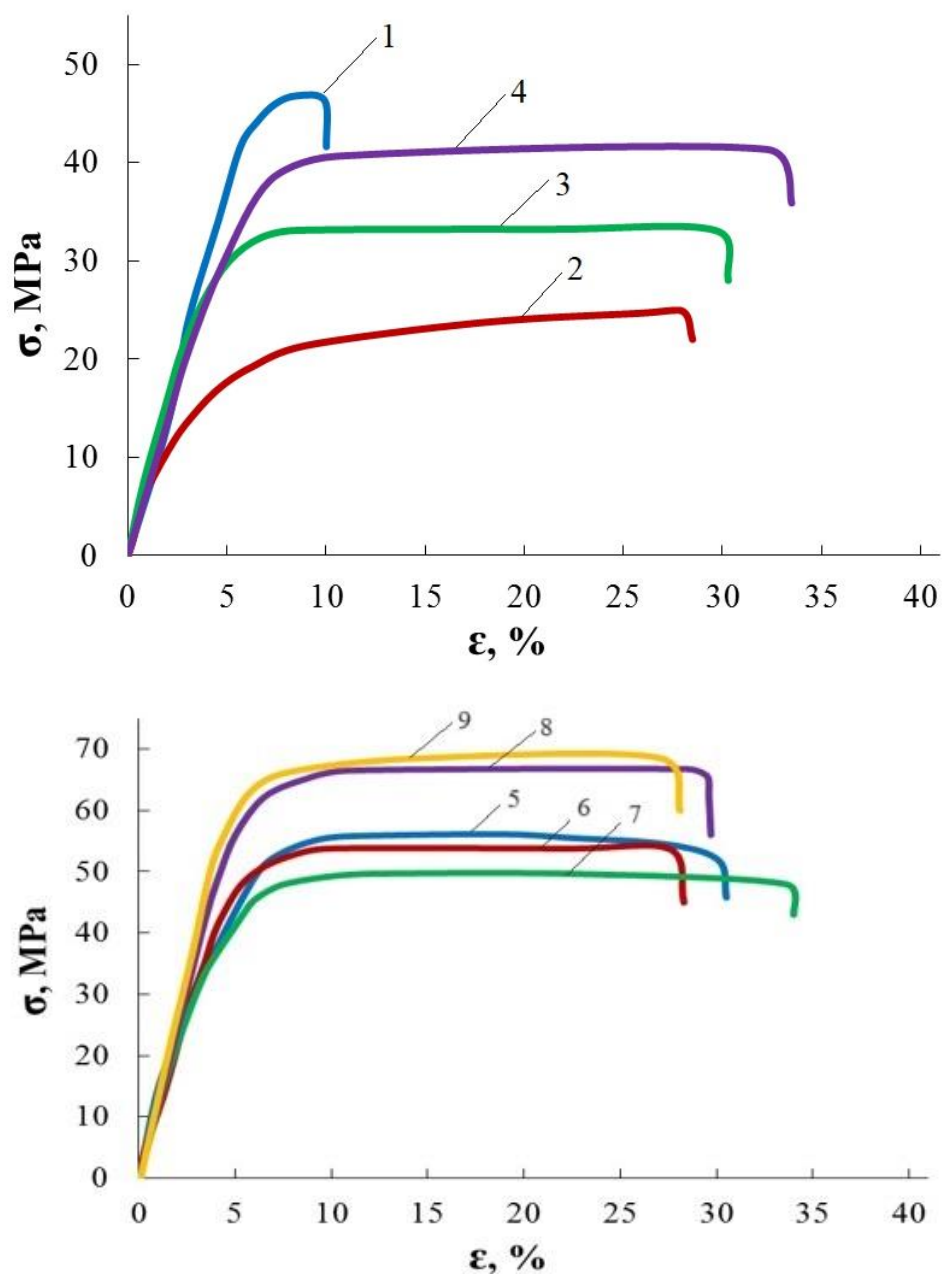


Рисунок 3.27 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании ЭМД: 0,0 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 1,25 (5), 1,5 (6), 1,75 (7), 2,0 (8), 2,25 (9) мас.%

Следует отметить, что начиная с некоторого значения количества аддукта (1,0 мас.% для ЭМД и 0,6 мас.% для ДЭА-GI-POSS) происходит заметное изменение характера кривых напряжение – деформация соответствующих полимерных образцов: наряду с падением прочности заметно растут значения пластической деформации.

Аналогичные результаты демонстрируют образцы АЭБК-ЭД-ПУ (рис. 3.28), где при содержании аддукта ЭД в составе выше 1,0 мас.% происходит качественное изменение характера кривых.

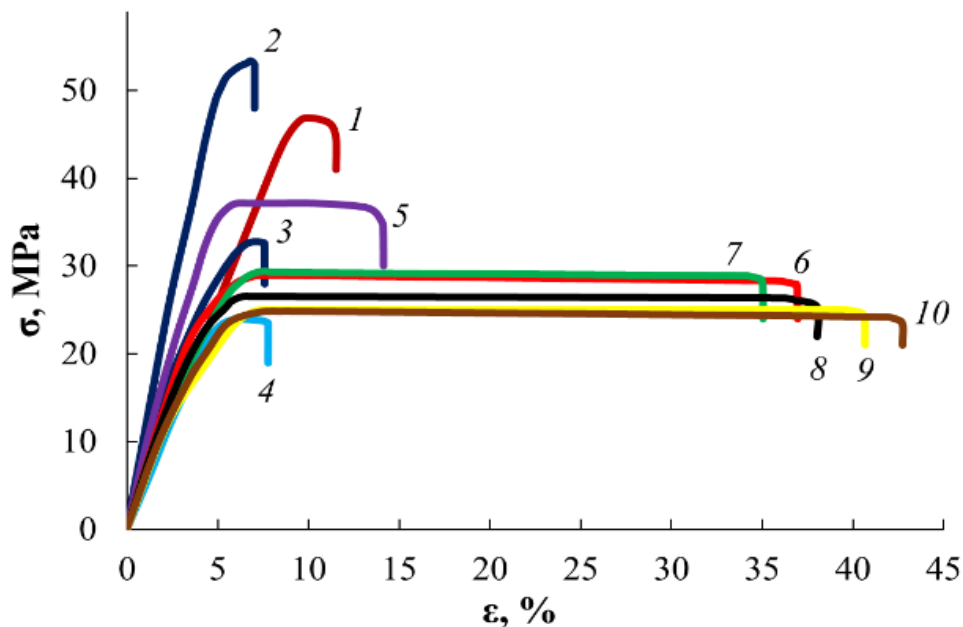


Рисунок 3.28 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭД-ПУ, полученных при содержании ЭД: 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,5 (4), 0,75 (5), 1 (6), 1,25 (7), 1,5 (8), 1,75 (9), 2 (10) мас.%

Уменьшение размеров кластеров и возникновение гидрофильных каналов ведёт к разрыхлению надмолекулярной структуры АЭБК-ЭМ-ПУ и увеличению свободного объёма полиуретанов. Все эти факторы являются причиной понижения прочности АЭБК-ЭМ-ПУ относительно АЭБК-ПУ. Повышение значений удлинения при разрыве является следствием увеличения числа лабильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных существованием в составе АЭБК-ЭМ-ПУ многочисленных ассоциативных взаимодействий (рис. 3.29).

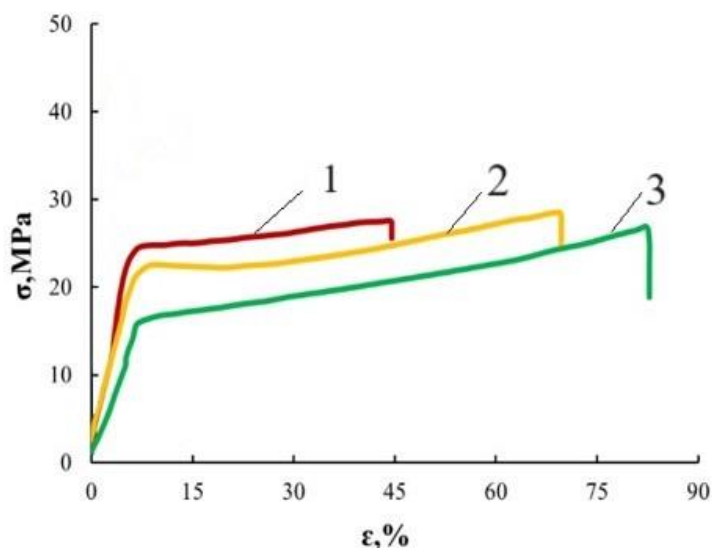


Рисунок 3.29 – Зависимости напряжение – деформация для АЭБК-ЭМ-ПУ, полученных при содержании ЭМ: 0,05 (1), 0,5 (2), 1,1 (3) мас.%

3.2.3 Исследование термостабильности

Введение аддуктов ДЭА-GI-POSS-ПУ, ЭМД и ЭД в состав АЭБК приводит к некоторому понижению термостабильности ПУ на их основе (рис.3.30-3.32). Тем не менее, достигаемой полиуретановыми образцами значений термостабильности достаточно для их использования в высокотемпературном режиме проведения первапорации.

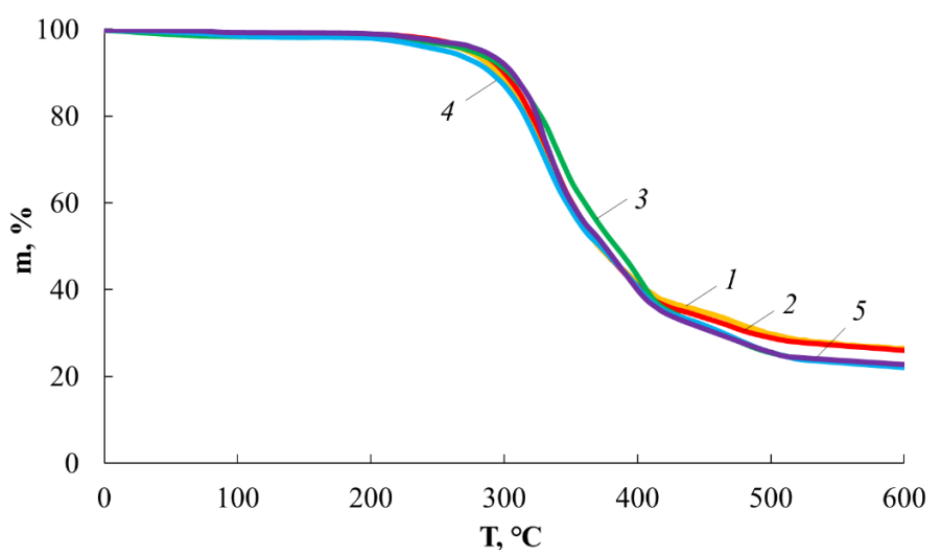


Рисунок 3.30 – Кривые ТГА для АЭБК-ЭМД-ПУ при содержании ЭМД: 0, (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4), 2,0 (5) мас.%

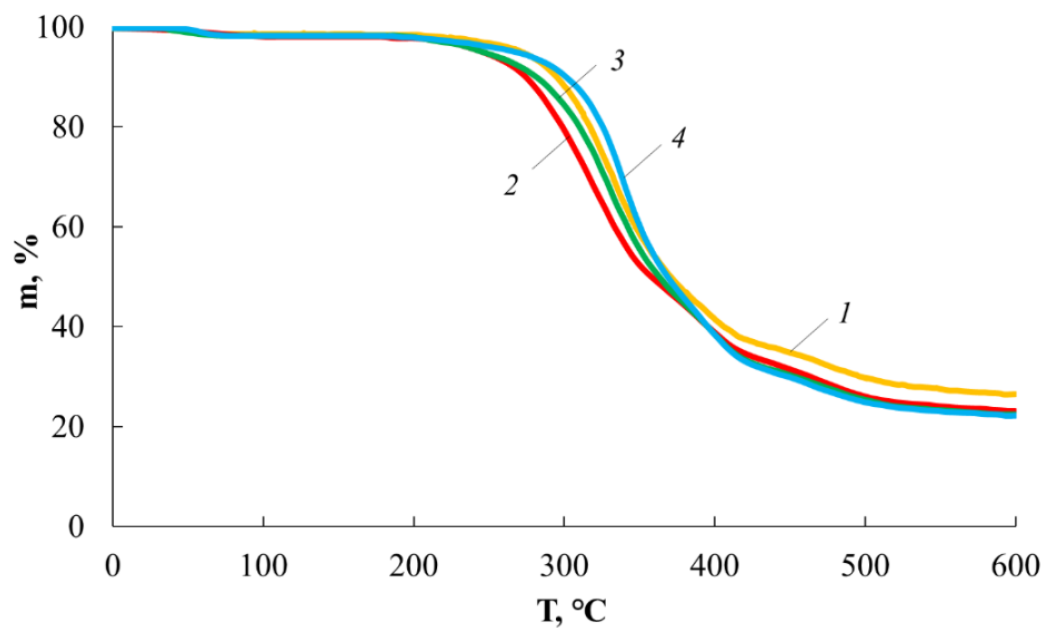


Рисунок 3.31 – Кривые ТГА для АЭБК-ДЭА-GI-POSS при содержании ДЭА-GI-POSS: 0,0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4) мас.%

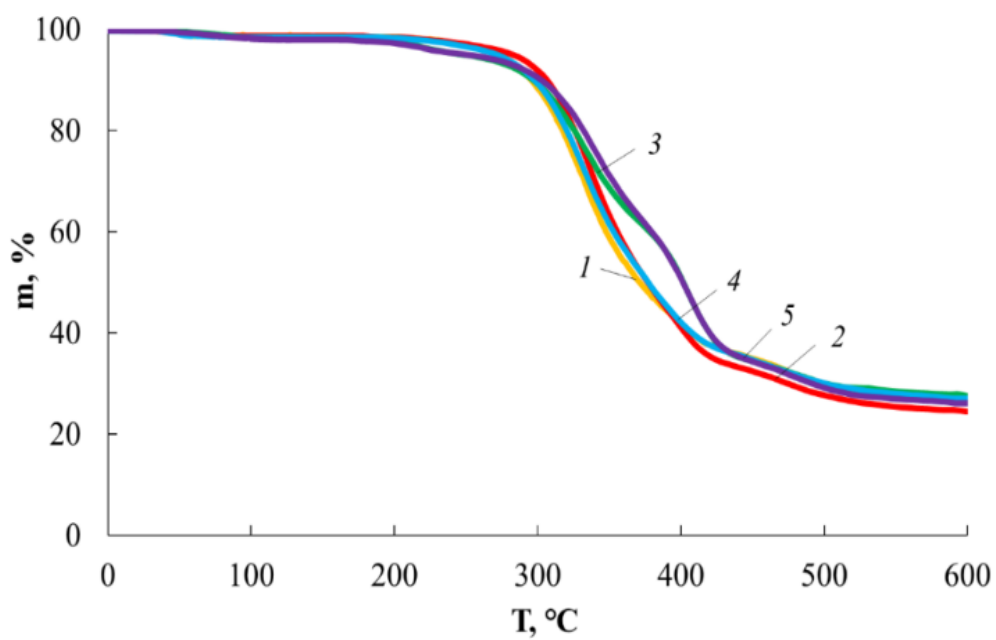


Рисунок 3.32 – Кривые ТГА для АЭБК-ЭД-ПУ при содержании ЭД: 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5) мас.%

3.2.4 Исследование водопоглощения

В мембранных диффузионных материалах важное место занимает показатель водопоглощения. В таблицах 3.2 – 3.4 приведены результаты измерений водопоглощения полиуретановых материалов от содержания модификаторов в исходных аминоэфирах борной кислоты.

Результаты измерения водопоглощения позволяют судить о свободном объеме полимера и относительном изменении плотности узлов его пространственной полимерной сетки. Очевидно, изменение содержания аддуктов в АЭБК-ПУ ведет к изменению предельных значений набора воды АЭБК-ЭМ-ПУ.

Таблица 3.2 – Значения предельного водопоглощения АЭБК-ЭМ-ПУ

Содержание ЭМ в АЭБК-ЭМ, мас.%	Водопоглощение, мас.%
0,0	12
0,25	13
0,5	14
0,75	15
1,0	16
1,5	17
2,0	17

В таблице 3.3 приведены результаты водопоглощения образцов АЭБК-ЭД-ПУ. В отличие от АЭБК-ЭМ-ПУ, рост значений водопоглощения при увеличении содержания ЭД в составе АЭБК-ЭД-ПУ не носит линейного характера, что может быть связано с различием размеров аддуктов ЭМ и ЭД и их влиянием на способ организации надмолекулярной структуры.

Таблица 3.3 – Значения предельного водопоглощения АЭБК-ЭД-ПУ

Содержание ЭД в АЭБК-ЭД, мас.%	Водопоглощение, мас.%
0,0	12
0,1	12
0,5	11
1,0	16
1,5	12
2,0	13

Введение ДЭА-GI-POSS в состав АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ также ведет к изменению предельных значений водопоглощения образцов (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Значения предельного водопоглощения АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ

Содержание ДЭА-GI-POSS в АЭБК-ДЭА-GI-POSS, мас.%	Водопоглощение, мас.%
0,0	12
0,1	15
0,4	13
0,8	12
1,0	11
1,2	12
1,4	10

Установленный факт значительного влияния модификаторов на структурные свойства полимеров позволяет оценить пригодность и предположительные свойства конечных мембран. В полимерных мембранах

проницаемость для воды и этанола зависит от количества воды в сырьевой смеси. Значение водопроницаемости мембраны при высокой концентрации воды в сырье выше, чем при низкой концентрации. Эта разница в водопроницаемости объясняется набуханием мембраны из-за повышенного содержания воды в сырье, то есть чем выше концентрация исходной воды, тем выше степень набухания мембраны, что приводит к более высокой водопроницаемости и снижению селективности. При снижении содержания отделяемого компонента из разделяемой смеси при использовании ассиметричных полимерных первапорационных мембран, фактор разделения и показатель первапорационного разделения повышается. Из литературных источников известно [76-79], что наиболее эффективными мембранами являются образцы, имеющие умеренные значения набухания, что обеспечивает сохранение селективности. Таким образом, введение аддуктов в состав АЭБК-ПУ может интенсифицировать первапорационный процесс.

3.3 Исследование первапорационных характеристик композитных мембран [141, 142, 148-152, 155]

Нижний слой композитной первапорационной мембраны состоит из нетканого полотна на основе лавсана и полипропилена. Данный слой отвечает за механическую поддержку двух выше находящихся слоев мембраны, не обладающих достаточной прочностью в условиях проведения эксперимента на первапорационной установке.

Второй – фторопластовый слой, сглаживающий поверхность полипропиленового волокна. Два этих слоя образуют ультрафильтрационную мембрану, с размером пор 0,05 мкм, предотвращающих затекание полимера внутрь пор без лимитирующего воздействия.

Полиуретаны, полученные с использованием модифицированных АЭБК использовались в качестве внешнего (селективного) слоя мембраны, где в

результате прохождения смеси через селективный слой происходит её разделение на компоненты.

Компоненты уретанобразующей группы, представляющие собой жидкости смешивались и наносились аппликатором на поверхность подложки мембраны площадью 100 см², после чего ее выдерживали до полного отверждения на протяжении 48 часов при комнатной температуре.

Морфология среза образцов композитных мембран была изучена с использованием лазерного конфокального микроскопа (рис. 3.33). Согласно полученным снимкам, эффективная толщина селективного полиуретанового слоя варьируется от 20 до 22 мкм. Замечена высокая адгезия, плотная упаковка компонентов мембраны.

Были исследованы транспортные свойства композитных пермеационных мембран, где в качестве селективного слоя были использованы полиуретаны, полученные на основе модифицированных АЭБК (табл.3.5).

Данные мембраны были испытаны при разделении смесей этанол – вода (соотношение этанол / вода составило 85/15 мас.%) и изопропанол – вода (соотношение изопропанол / вода составило 85/15 и 95/5 мас.%). Оба концентрационных диапазона выбраны в связи с наличием точки азеотропа, находящейся в области 95,5 мас.% для водного раствора этанола и 88 мас.% для водного раствора изопропанола. Воспроизводимость экспериментов была проверена 3 раза для каждого образца. Общее время экспериментальных исследований, проведенных на одной мембране, составило в среднем 30 часов.

Специфическая сольватация с поверхностью мембраны приводит к селективной сорбции. Так как АЭБК-ПУ, АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS получены с использованием гидрофильного полиоксиэтиленгликоля, термодинамическое сродство поверхности и разделяемой среды высоко и является удовлетворительным условием при разделении полярных жидкостей.

Благодаря разветвленной структуре и наличию свободного объёма образующаяся полимерная сетка позволяет относительно свободно диффундировать паровой фазе сквозь мембрану. Процессы десорбции происходят под действием вакуума, в результате чего пермеат транспортируется вакуумом и конденсируется в ловушке для дальнейшего хроматографического определения его состава.

Введение ЭМД в структуру АЭБК-ЭМД-ПУ, приводит к значительным изменениям как селективности разделения, так и производительности процесса (табл. 3.5).

Немодифицированный образец АЭБК-ПУ обладает наивысшим показателем разделения. Для АЭБК-ЭМД-ПУ, данное значение падает. Это свидетельствует о характере влияния модификатора на процесс разделения, где в результате формирования более рыхлой полимерной сетки, интенсифицируются диффузионные процессы со снижением селективности разделения. Полученные результаты согласуются с результатами измерений паропроницаемости.

Особенности диффузионного поведения исследуемых полиуретанов при рассмотрении значений потока и их паропроницаемости коррелируют. Так, наибольшее значение производительности, полученное для АЭБК-ЭМД-ПУ коррелирует с коэффициентом паропроницаемости. В то же время, наиболее высокое значение как селективности, так и производительности наблюдается при низком содержании модификатора. При содержании 0,15 мас.% ЭМД в составе АЭБК-ЭМД-ПУ значение PSI достигает 43 при потоке 110 г/м²ч и селективности 40 (табл.3.5).

Разрыхление структуры с использованием ДЭА-GI-POSS приводит к снижению селективности до 10,5 единиц. Благодаря более объёмной структуре ДЭА-GI-POSS упаковка макроцепей в АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ становится менее плотной. Это ведёт к возрастанию свободного объёма и соответственно к увеличению значений производительности мембран. Так, в

высокотемпературном режиме при 60 °С мембраны на основе АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ ([ДЭА-GI-POSS]=0,5 мас.%) проявляют очень высокие диффузионные характеристики: пропускаемый поток составляет 2290 кг/м²ч при селективности 5,7.

Таблица 3.5 – Первапорационная дегидратация смеси этанол – вода (содержание этанола в ретанте 85 мас.%) с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ

Образец	Концентрация этанола, мас.%	Т, °С	J, г/м ² ·ч	α	PSI
АЭБК-ПУ	85	40	120	168	20
	85	60	300	9	3
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,15 мас.%	85	40	110	40	43
	85	60	160	5	8
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,3 мас.%	85	40	300	28,3	8
	85	60	700	5,5	1
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 0,5 мас.%	85	40	280	19,4	3
	85	60	410	6,2	2,5
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 1,0 мас.%	85	40	150	6,3	1
	85	60	158	3,5	5
АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ [ДЭА-GI-POSS] = 0,5 мас.%	85	40	600	10,5	6
	85	60	2290	5,7	11
АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ [ДЭА-GI-POSS] = 1 мас.%	85	40	670	6,6	4
	85	60	2520	3,9	10

Повышение селективности неизбежно ведет к снижению производительности и наоборот. В данном случае, немодифицированный образец АЭБК-ПУ с более плотной структурой обладает наибольшей селективностью, достигающей значения 168, но проявляет более низкую производительность, составляющую 120 г/м²ч.

Было также проведено разделение смеси изопропанол – вода с использованием в качестве селективного слоя композитной мембраны АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Первапорационная дегидратация смеси изопропанол – вода с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ

Образец	Концентрация изопропанола, мас.%	J, г/м ² ·ч	α	PSI
T, 40 °C				
АЭБК-ПУ	95	21	295	6
	85	44	190	8
АЭБК-ЭМ-ПУ [ЭМ] = 0,25 мас.%	95	128	90	11,5
	85	352	36	12,5
T, 60 °C				
АЭБК-ПУ	95	77	69	5
	85	148	44	6,5
АЭБК-ЭМ-ПУ [ЭМ] = 0,25 мас.%	95	449	43	19
	85	1067	29	31

Согласно полученным данным, концентрация изопропанола в разделяемой смеси сильно влияет на показатели разделения. Так, коэффициент разделения, равный 295 был получен для мембраны АЭБК-ПУ при разделении смеси изопропанол – вода, содержащей 95 мас.% изопропанола где значения потока составили 21 г/м²ч. В высокотемпературном режиме наблюдается спад селективности – до 69 единиц, при росте производительности практически в 3 раза.

Композитные мембраны, полученные с использованием АЭБК-ЭМД-ПУ в качестве селективного слоя были исследованы при обезвоживании смеси изопропанол – вода, содержащей 85 мас.% изопропанола (Табл.3.7). Введение малого количества ЭМД в состав АЭБК-ЭМД-ПУ не приводит к существенному изменению производительности, однако негативно влияет на селективность разделения. При увеличении содержания аддукта до 2,0 мас.% в составе АЭБК-ЭМД-ПУ, результирующий PSI растет практически в 1,5 раза до 14 единиц при 40 °С и до 17 единиц при 60 °С со снижением селективности с 190 до 90 и 35 соответственно. При этом, происходит увеличение потока с 44 г/м²ч до 160 г/м²ч, фактически составляя 4-х кратный рост.

При сравнении результатов, полученных при разделении смеси изопропанол – вода с содержанием спирта 85 мас.% с использованием АЭБК-ЭМД-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ, можно заключить, что более объемные структуры оказывают более заметный эффект в увеличении потока. Для АЭБК-ЭМД-ПУ с содержанием 2 мас.% ЭМД, максимальное значение потока составило 160 г/м²ч, где для АЭБК-ЭМ-ПУ с содержанием ЭМ 0,25 мас.% данное значение составляет 352 г/м²ч при температуре 40 °С. При повышении температуры эксперимента до 60 °С, разница еще более существенна: максимальное значение потока для АЭБК-ЭМД-ПУ составляет 514 г/м²ч при содержании ЭМД 2,0 мас.%, где для АЭБК-ЭМ-ПУ максимальное значение при 60 °С составило 1067 г/м²ч.

Таблица 3.7 – Первапорационная дегидратация смеси изопропанол – вода (содержание изопропанола 85 мас.%) с использованием композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ

Содержание ЭМД, мас.%	T, °C	J, г/м ² ч	α	PSI
0	40	21	295	6
	60	148	44	6,5
0,5	40	110	69	7,5
	60	307	34	10,2
1,0	40	94	51	4,5
	60	286	39	14,0
2,0	40	160	90	14,2
	60	514	35	17,3

Опираясь на данные значения, можно сказать, что результаты первапорационного разделения сильно зависят от используемой модификации АЭБК-ПУ, и при использовании определенных количеств аддуктов поток может быть существенно увеличен с приемлемым снижением селективности. Используемый подход в создании стерических затруднений в разветвленной структуре АЭБК оказался эффективным подходом для интенсифицирования процесса обезвоживания спиртов первапорационным методом.

Было проведено сравнение характеристик композитных мембран с селективным слоем на основе исследуемых полиуретанов с промышленными мембранами производства Sulzer (Pervap 2201, Швейцария) и Compactmembranes (CMS-3, США) [113, 114].

Согласно представленным данным, (табл. 3.8) при близком содержании воды из разделяемой смеси, PSI мембран на основе модифицированных АЭБК-ПУ в ряде случаев не уступает промышленным мембранам. Так, при

сравнении PSI Pervap 2201 и АЭБК-ПУ при разделении смеси этанол / вода, PSI является высоким и составляет 20 единиц.

Таблица 3.8 – Сравнение первапорационных композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ с промышленными мембранами

Мембрана	Разделяемая среда	T, °C	J, г/м ² ч	α	PSI
*Pervap 2201	Этанол / вода (Вода – 20 мас.%)	60	200	100	20
*Pervap 2201	Изопропанол / вода (Вода – 20 мас.%)	60	220	90	17,8
**CMS-3	Этанол / вода (Вода – 9,4 мас.%)	50	920	33	29,4
**CMS-3	Изопропанол/ вода (Вода – 9,4 мас.%)	22	660	51	33
АЭБК-ПУ	Этанол / вода (Вода – 15 мас.%)	40	120	168	20
АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ [ДЭА-GI-POSS] = 0,5 мас.%	Этанол / вода (Вода – 15 мас.%)	60	2290	5,7	11
АЭБК-ЭМД-ПУ [ЭМД] = 2,5 мас.%	Изопропанол / вода (Вода – 15 мас.%)	60	1067	29	31

где а – мембрана с селективным слоем из поливинилового спирта (Sulzer, Швейцария); б – перфторированный полимер (CompactMembraneSystems, США).

Промышленные мембраны (табл. 3.8) обладают лучшим балансом между показателями селективности, и в то же время, образец АЭБК-ЭМД-ПУ с содержанием ЭМД 2,5 мас.% при обезвоживании водного раствора изопропанола с содержанием воды 15 мас.% показывает одновременно

высокое значение производительности (потока), равное 1067 г/м²ч, и относительно высокую селективность, равную 29 единицам, при значении PSI равным 31. Мембрана на основе АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ с содержанием ДЭА-GI-POSS 0,5 мас.% при сравнении как с Pervap 2201, так и с CMS-3, обладает принципиально более высокой обрабатывающей способностью, отличающейся на один порядок.

3.4 Ресурсные испытания композитных мембран

Для определения потенциального использования в промышленных масштабах, были проведены ресурсные испытания композитных мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ (содержание ЭМД 0,15 мас.%) при разделении 85 мас.% смеси этанол – вода. На рис.3.33 и 3.34 представлены снимки композитных мембран до их эксплуатации на разделительной установке и после 12 дневного эксперимента (288 часа). Как видно из полученных снимков, морфология полиуретана в результате эксперимента не изменилась, мембрана является гидролитически устойчивой и обладает достаточной прочностью и адгезией селективного слоя к подложке для длительного проведения процесса в условиях вакуума. Полосы, присутствующие на селективном слое, нанопористом подслое и микропористой подложке являются следами от ножа.

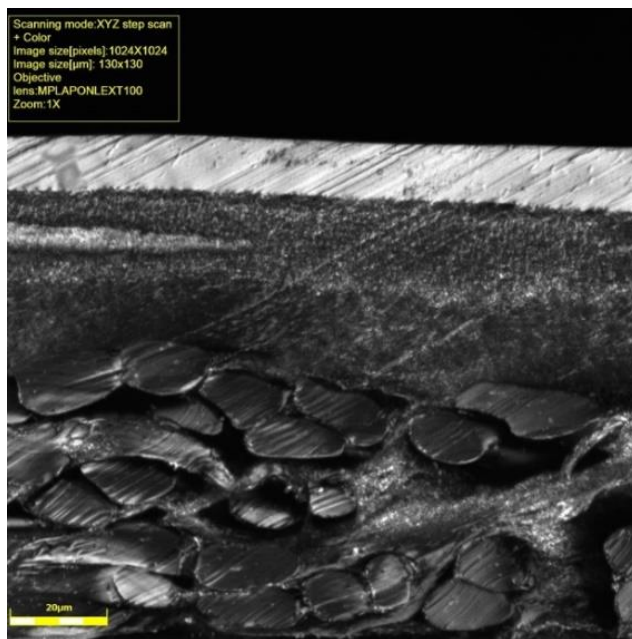


Рисунок 3.33 – Продольный срез рабочей композитной мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании 0,15 мас.% ЭМД до и после 288 часового эксперимента (снимок получен на лазерном конфокальном микроскопе LEXT, увеличение – 100 х)

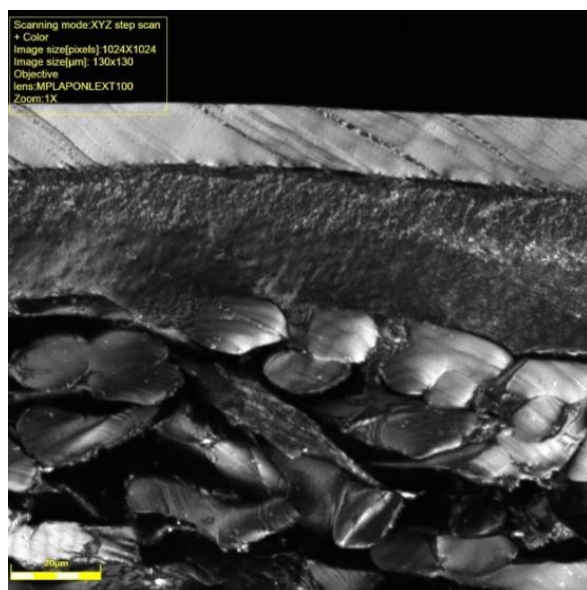


Рисунок 3.34 – Продольный срез рабочей композитной мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ, полученных при содержании 0,15 мас.% ЭМД до и после 288 часового эксперимента (снимок получен на лазерном конфокальном микроскопе LEXT, увеличение – 100 х)

Оценка работоспособности мембраны оценивалась по изменению значений коэффициента разделения и потока до и после эксперимента (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Первапорационная дегидратация смеси этанол – вода (содержание этанола 85 мас.%) с использованием композитной мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ (содержание ЭМД 0,15 мас.%)

Время работы, ч	T, °C	J, г/м ² ч	α	PSI
0	40	110	40	4,29
144	40	108	38	3,99
288	40	105	39	3,99

Как видно из полученных результатов, при режиме работы композитной мембраны в температурных условиях 40 °C на протяжении 288 часов не происходит существенного снижения качества разделения, что связано с гидролитической устойчивостью селективного слоя на основе исследованных полиуретанов.

При экстраполировании результатов исследований, можно ожидать 50% снижения значений PSI с 4,29 до 2,14 по истечении 2059 ч (85 дней) работы мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, диэтанолamina, моноэтанолamina и Gl-POSS синтезированы терминированные гидроксильными группами аддукты в качестве модификаторов структуры АЭБК.

2. Установлено, что АЭБК существует в виде кластеров, а внедрение в их структуру аддуктов приводит в результате частичного разрушения ассоциативных взаимодействий к значительному уменьшению размеров частиц АЭБК и их вязкости по сравнению с немодифицированным АЭБК.

3. На основе модифицированных аминоэфиров борной кислоты синтезированы полиуретаны. Показано, что уменьшение размеров кластеров, обусловленное вовлечением в структуру АЭБК аддуктов, приводит к изменению физико-механического поведения АЭБК-ПУ и к трехкратному увеличению паропроницаемости полиуретанов, полученных на их основе. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что уменьшение размеров кластеров приводит к разрыхлению их плотной упаковки. Области кластеризации за счет ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп вместе с гидрофильной природой полиэтиленгликоля создают каналы, по которым могут проникать молекулы воды.

4. В ходе первапорационного разделения водных растворов этанола и изопропанола в различных температурных режимах и концентрационных диапазонах было выявлено, что пропускная способность композитных мембран и первапорационный индекс разделения смеси повышается при использовании в качестве селективного слоя полиуретанов, полученных с использованием модифицированных АЭБК.

5. Установлено, что мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и их модификаций являются гидролитически устойчивыми и сохраняют комплекс своих свойств в ходе длительного первапорационного разделения.

Перспективным направлением дальнейших работ является усиление гидрофильности АЭБК путём введения в их структуру ионогенных производных полиоксиэтиленгликоля.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Емелина, О.Ю. Синтез и исследование аминоэфиров борной кислоты / О.Ю. Емелина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, И.А. Мельникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 9. – С. 49–51.
2. Matsumi, N. π -Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom / N. Matsumi, Y. Chujo // Polymer Journal. – 2008. Vol. 40. – P. 77–89.
3. Miyata, Y. Stable crosslinked π -conjugated boron containing polymers prepared by hydroboration polymerization or allylboration polymerization / Y. Miyata, Y. Chujo // Polymer Bulletin. – 2003. Vol 51. – P. 9–16.
4. Nagai, A. Luminescent organoboron conjugated polymers / A. Nagai, Y. Chujo // Chemistry Letters. – 2010. Vol. 39. – P. 430–435.
5. Dai, K. Organoboron-Containing Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries / K. Dai, Y. Zheng, W. Wei // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31(13). – P. 2008632.
6. Huang, Z. Boron: Its Role in Energy-Related Processes and Applications / S. Wang, R. Dewhurst, N. Ignat'ev, M. Finze, H. Braunschweig // Angewandte Chemie. – 2020. – Vol. 59(23). – P. 8800–8816.
7. Pietsch, S. Synthesis, Structure, and Reactivity of Anionic sp^2 – sp^3 Diboron Compounds: Readily Accessible Boryl Nucleophiles // S. Pietsch, E. Neeve, D.C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, T.B. Marder // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Vol. 21(19). – P. 7082–7098.
8. Ben Saida, A. Pushing the Lewis Acidity Boundaries of Boron Compounds With Non-Planar Triarylboranes Derived from Triptycenes / A. Ben Saida, A. Chardon, A. Osi, N. Tumanov, J. Wouters, A. Adjieufack, B. Champagne, G. Berionni // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 58(47). – P. 16889–16893.

9. Finch, A. Cyclic boronates and their amine complexes / A. Finch, J.C. Lockhart // J. Chem. Soc. –1962. –P. 3723–3726.
10. Kuznetsov, V.V. Relative stability of 2-methyl-1,3,2-dioxaborinane complexes with alkoxy anions / V.V. Kuznetsov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2010. – Vol. 46(5). –P. 771–772.
11. Shore, S.G. The crystalline compound ammoniaborane H_3NBH_3 / S.G. Shore, R.W. Parry // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. –P. 6084–6085.
12. Ramachandran, P.V. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration / P.V. Ramachandran, P.D. Gagare // Inorg. Chem. J. – 2007. – Vol. 46. –P.7810–7817
13. Pichierri, F. Molecular triskelions: structure and bonding in the perhalogenated analogues of boric acid, X_3BO_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / F. Pichierri // Structural Chemistry. – 2016. – Vol. 28 (1). –P. 213–223.
14. Sohr, G. High-Pressure Synthesis of $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$: Pioneering the Way to the Substance Class of Ammine Borates / G. Sohr, N. Ciaghi, M. Schauerl, K. Wurst, K. R. Liedl, H. Huppertz // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54(21). –P. 6360–6363.
15. Lopalco, A.A. Boric Acid, a Lewis Acid with Unique and Unusual Properties: Formulation Implications / A.A. Lopalco, A.A. Lopodota, V. Laquintana, N. Denora, V. J. Stella // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2020. – P. 1–12.
16. Aronoff, S. Complexation of D-glucose with borate / S. Aronoff, T.C. Chen, M. Cheveldayoff // Carbohydr Res. – 1975. –Vol. 40(2). –P. 299–309.
17. Azevedo, M.C.C. The acidebase titration of a very weak acid: boric acid. / M.C.C. Azevedo, A.M. Cavaleiro // J. Chem. Educ. – 2012. – Vol. 89(6). – P.767–770.
18. Klein, D. Reactions of sugars and polyatomic alcohols in boric acid and borate solutions, with some analytical applications / D. Klein, G.V.B. Gilmour // Analyst. – 1921. – Vol. 46. – P. 3–10.

19. Klein, D. The effect of borate on the oxidation of glucose and other sugars. // J. Biol. Chem. – 1928. – Vol. 77. – P. 733–751.
20. Ludwig, A. Boron Effect on Sugar-Based Organogelators / A. Ludwig, A. Saint-Jalmes, C. Mériadec, F. Artzner, O. Tasseau, F. Berrée, L. Lemiègre // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26(61). –P. 13927–13934.
21. Boeseken, J. On the composition of acid boric acid–diol compounds / J. Boeseken, N. Vermaas // J Phys Chem. – 1931. –Vol. 35(5). –P. 1477–1489.
22. Dawber, J.G. A polarimetric and 11 B and 13 C nuclear magnetic resonance study of the reaction of the tetrahydroxyborate ion with polyols and carbohydrates / J.G. Dawber, S.I. Green, J.C. Dawber, S. Gabrail // . J Chem Soc Faraday Trans. – 1988. – Vol. 84(1). –P. 41–56.
23. Aydogmus, N. Organic biomolecules bind to phosphate through borate linkages in aqueous solutions / N. Aydogmus, D.A. Kose, M.A. Beckett, B. Karan // Turk J Chem. – 2014. –Vol. 38(4). –P.617–628.
24. Korshak, V.V. Boric Polyesters / V.V. Korshak, V.A. Zamyatina, N.I. Bekasova, R.M. Oganessian, A.I. Solomatina // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya.– 1963. –Vol. 12(8)., –P. 1496–1502.
25. Tevyashova, A. Progress in the medicinal chemistry of organoboron compounds / A. Tevyashova, M. Chudinov// Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90(4) P. 451–487.
26. Bondarenko, S.N. (2006). Synthesis of oligomeric boron–containing phosphopolyols / S.N. Bondarenko, T. V. Khohlova., S.A. Orlova, O.I. Tuzhikov // Russian Journal of General Chemistry. – 2006. –Vol. 76(7). –P. 1055–1058.
27. Shteinberg, L.Y. A study of the kinetics and mechanism of amidation of 4–nitrobenzoic acid with ammonia, catalyzed by boric acid in the presence of polyethylene glycol PEG–400 // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 84(5). –P. 815–819.
28. Androshchuk, A.A. The Interaction of Polyesters and Polymethylene Esters of Phenols and Boric Acid with Epoxy Resin / A.A. Androshchuk, M.A.

Lenskii, A.M. Belousov // International Polymer Science and Technology. – 2011. –Vol. 38(1). –P. 33–36.

29. Altunina, L.K. The Study of Donor–Acceptor Equilibria in Oil–Displacing Compositions Based on Acid Coordinating Solvents / L.K. Altunina, V.A. Kuvshinov, L.A. Stasieva, I.V. Kuvshinov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. –Vol. 597. – P. 12017 – 12023.

30. Pal, R. Boric acid in organic synthesis: scope and recent developments. // Arkivoc. – 2018. –Vol. 1. –P. 346–371.

31. Zhang, Z. Improved fracturing fluid using: Organic amino boron composite crosslinker with B–N covalent bond / Z. Zhang, J. Mao, Y. Zhang, T. Han, B. Yang, W. Xiao // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. –P. 47675.

32. Vedelago, J. Smart material based on boron crosslinked polymers with potential applications in cancer radiation therapy / J. Vedelago, F. Mattea, S. Triviño, M. del M. Montesinos, W. Keil, M. Valente, M. Romero // Scientific Reports. – 2021. –Vol. 11(1). –P. 1–14.

33. Dai, K. Organoboron-Containing Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries / K. Dai, Y. Zheng, W. Wei // Advanced Functional Materials. – 2021. –Vol. 31(13). –P. 2008632.

34. Tanaka, K. Advanced Luminescent Materials Based on Organoboron Polymers / K. Tanaka, Y. Chujo // . Macromolecular Rapid Communications. – 2012. –Vol. 33(15). –P. 1235–1255.

35. Paciorek–Sadowska, J. Boron–containing fire retardant rigid polyurethane–polyisocyanurate foams: Part I – polyol precursors based on boric acid and di(hydroxymethyl)urea derivatives / J. Paciorek–Sadowska, B. Czapryński, J. Liszkowska // Journal of Fire Sciences. – 2014. –Vol. 33(1). –P. 37–47.

36. Akram, D. Development and characterization of boron incorporated linseed oil polyurethanes / D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 116(1). –P 499–508.

37. Yarmohammadi, M. Studying Crosslinker Chemical Structure Effect on the Tuning Properties of HTPB–Based Polyurethane / M. Yarmohammadi, S. Komeili, M. Shahidzadeh // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2017. –Vol. 43(2). –P. 156–161.
38. Chmiel, E. Polyurethane foams with 1,3,5–triazine ring, boron and silicon / E. Chmiel, J. Lubczak // *Journal of Cellular Plastics*. – 2019. –P. 1–19.
39. Czupryński, B. Effect of the boron presence on the properties of polyurethane foams obtained with hydroxypropyl derivatives of oxamide as the polyol components / B. Czupryński, J. Liszkowska; J. Paciorek–Sadowska // *J. Polimery*. – 2004. –Vol. 49(3). –P. 86–102.
40. Qiu, F. Recent Advances in Boron–Containing Conjugated Porous Polymers / F. Qiu, W. Zhao, S. Han, X. Zhuang, H. Lin, F. Zhang // *MDPI Polymers*. – 2016. –Vol. 8(5). –P. 1–21.
41. Chen, Z. The synthesis and properties of a reactive flame–retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus–containing diacid / Z. Chen, J.Y. Huang, S.M. Liu, J.Q. Zhao // *Polymers adv. Technologies*. – 2010. –Vol. 22(12). – P. 1468–1777.
42. Liu, X. Continuous Production of Water–Borne Polyurethanes: A Review / X. Liu, W. Hong, Chen X // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12(12). –P. 1–18.
43. Santamaria–Echart, A. Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane–Urea Dispersions and Their Eco–friendly Derivatives: A Review / A. Santamaria–Echart, I. Fernandes, F. Barreiro, M. Corcuera, A. Eceiza // *Polymers*. – 2021. – Vol.13(3). –P. 409–440.
44. Ge, J. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch / J. Ge, W. Zhong, Z. Guo, W. Li, K. Sakai // *J Appl Polym Sci*. – 2000. –Vol. 77. –P. 2575–2580.
45. Rose, M. Negative-ion electrospray and fast atom bombardment mass spectrometry of esters of boron acids / M. Rose, D. Wycherley, S. Preece // *Journal of Mass Spectrometry*. – 1992. – Vol. 27(8). –P. 876–882.

46. Zarzyka, I. Preparation and characterization of rigid polyurethane foams with carbamide and borate groups // *Polymer International*. – 2016. –Vol. 65(12). –P. 1430–1440.
47. Chmiel–Szukiewicz, E. Hardly Flammable Polyurethane Foams with 1,3–Pyrimidine Ring and Boron Atoms // *MDPI Polymers* – 2021. –Vol. 13. –P. 1603.
48. Shirke, A.G. Modification of tung oil–based polyurethane foam by anhydrides and inorganic content through esterification process / A.G. Shirke, B.Z. Dholakiya, K. Kuperkar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. –Vol. 135(5). –P. 45786.
49. Lu, S. Recent developments in the chemistry of halogen free–flame retardant polymers / S. Lu, I. Hamerton // *Prog Polym Sci*. – 2002. –Vol. 27. –P. 1661–1712.
50. Czupryn'ski, B. Effect of tri(hydroxybutyl)borate on the properties of the rigid polyurethane – polyisocyanurate foams // *Polish J Appl Chem*. – 1999. – Vol. 63. –P. 239–244.
51. Łukasiewicz, B. Polyurethane foams with purine ring and boron / B. Łukasiewicz, J. Lubczak // *Journal of Cellular Plastics*. – 2014. –Vol. 50(4). – P. 337–359.
52. Chmiel, E. Polyurethane foams with 1,3,5–triazine ring, boron and silicon / E. Chmiel, J. Lubczak // *Journal of Cellular Plastics*. – 2019. –P. 1–19.
53. Bastarrachea, L. Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review / L. Bastarrachea, S. Dhawan, S.S. Sablani // *Food Engineering Review*, - 2011. –Vol. 3(2). –P. 79–93.
54. Jeong, H.M. Temperature sensitive water vapour permeability and shape memory effect of polyurethane with crystalline reversible phase and hydrophilic segments / H.M. Jeong, B.K. Ahn, B.K. Kim // *Polym Int*. – 2000. – Vol. 49(12). –P. 1714–1721.

55. Cho, J.W. Water vapor permeability and mechanical properties of fabrics coated with shape-memory polyurethane / J.W. Cho, Y.C. Jung, B.C. Chun, Y.C. Chung // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. –Vol. 92(5). –P. 2812–2816.
56. George, S.C. (2001) Transport phenomena through polymeric systems / George, S.C., S., Thomas / *Prog Polym Sci*. – 2001. –Vol. 26(6). –P. 985–1017.
57. Hiltner, A. Oxygen transport as a solid-state structure probe for polymeric materials: a review / A. Hiltner, R.Y.F. Liu, Y.S. Hu, E. Baer // *J Polym Sci B Polym Phys*. – 2005. –Vol. 43(9). –P. 1047–1063.
58. Choudalakis, G. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review / G. Choudalakis, A.D. Gotsis // *Eur Polym J*. –2009. –Vol. 45(4). –P. 967–984.
59. Ziegel, K.D. Gas transport in segmented block copolymers // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 1971. –Vol. 5(1). –P. 11–21.
60. Pegoraro, M. Polyurethane membrane for gas fractionation / M. Pegoraro, A. Penati, L. Zanderighi // *Journal of Membrane Science*. – 1986. – Vol. 27(2). – P. 203–214.
61. McBride, J.S. Diffusion of gases through polyurethane block polymers / J.S. McBride, T.A. Massaro, S.L. Cooper // *J. Appl. Polym. Sci.*. –1979. –Vol. 23. –P. 203–214.
62. Hsieh, K.H. Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part I. Structure–property relationship / K.H. Hsieh, C.C. Tsai, S.M. Tseng // *Journal of Membrane Science*. – 1990. –Vol. 49(3) 341–350.
63. Luo, J. L. (2006). Water vapor-permeable polyurethane ionomer / J. Luo, L.Y.J. Liou, T.M. Chin, Y.M. Kuo, D.Y. Chao // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. –Vol. 101(6). –P. 3767–3773.
64. Turan, D. Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods // *Food Engineering Reviews*. – 2019. –P. 1–12.

65. Chwang, C.P. Water–vapor–permeable polyurethane resin / C.P. Chwang, S.N. Lee, J.T. Yeh, C.Y. Chen, D.Y. Chao // *Journal of Applied Polymer Science*. –2002. –Vol. 86(8). –P. 2002–2010.
66. Ghosh, U.K. Synthesis and characterization of porous polyurethaneurea membranes for pervaporative separation of 4–nitrophenol from aqueous solution / U.K. Ghosh, N.C. Pradhan, B. Adhikari // *Bulletin of Materials Science*. – 2006. –Vol. 29(3). –P. 225–231.
67. Sinha, B. Separation of phenol from aqueous solution by membrane pervaporation using modified polyurethaneurea membranes / B. Sinha, U.K. Ghosh, N.C. Pradhan, B. Adhikari // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. –Vol. 101(3). –P. 1857–1865.
68. Semenova, S.I. Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review / S.I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa // *Desalination*. –1997. – Vol.110. –. P. 51–86.
69. Scott, K. Separation of liquid mixtures/pervaporation. // *Handbook of Industrial Membranes*. – 1995. –P. 331–351.
70. Mujiburohman, M. Permselectivity, solubility and diffusivity of propyl propionate/water mixtures in poly(ether block amide) membranes / M. Mujiburohman, X. Feng// *J Membr Sci*. – 2007. –Vol. 300. – P. 95–103.
71. Jiang, L.Y. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation / L.Y. Jiang, Y. Wang, T.S. Chung, X.Y. Qiao, J.Y.P. Lai // *Prog Polym Sci*. –2009. – Vol. 34. – P. 1135–1160.
72. Ong, Y.K. Fundamentals of semi–crystalline poly(vinylidene fluoride) membrane formation and its prospects for biofuel (ethanol and acetone) separation via pervaporation / Y.K. Ong, N. Widjojo, T.S. Chung // *J Membr Sci*. – 2011. – Vol.378. – P. 149–162.
73. Vane, L.M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // *J Chem Technol Biotechnol*. – 2005. – Vol. 80. – P. 603–629.

74. Feng, X. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review / X. Feng, R.Y.M. Huang // *Ind Eng Chem Res.* – 1997. –Vol.36. –p.1048–66.
75. Ong, Y.K. A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation / Y.K. Ong, H. Wang, T.S. Chung // *Chem Eng Sci.* – 2012. –Vol. 79. – P.41–53.
76. Dmitrenko, M.E., Development and investigation of mixed-matrix PVA–fullerenol membranes for acetic acid dehydration by pervaporation / M.E. Dmitrenko, A.V. Penkova, A.B. Missyul, A.I. Kuzminova, D.A. Markelov, S.S. Ermakov, D. Roizard// *Sep. Purif. Technol.* –2017. –Vol. 187. – P. 285– 293.
77. Toth, A.J. New horizon for the membrane separation: Combination of organophilic and hydrophilic pervaporations / A.J. Toth, A. Andre, E. Haaz, P. Mizsey// *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – Vol. 156. – P. 432–443.
78. Eljaddi, T. Development of new pervaporation composite membranes for desalination: Membrane characterizations and experimental permeation data / T. Eljaddi, D.L. Mejia Mendez, E. Favre, D. Roizard // *Elsevier Data in Brief.* –2021. –Vol.35. –P. 106943.
79. Hung, W.S. Fabrication of hydrothermally reduced graphene oxide/chitosan composite membranes with a lamellar structure on methanol dehydration / W.S. Hung, S.M. Chang, R.L.G. Lecaros, Y.L. Ji, Q.F. An, C.C. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai // *Carbon.* –2017. –Vol. 117.– P. 112–119.
80. Zhang, H. Poly (vinyl alcohol)/ZIF- 8- NH₂ mixed matrix membranes for ethanol dehydration via pervaporation / H. Zhang, Y. Wang// *AIChE J.* – 2016. –Vol. 62. – P. 1728–1739.
81. Xia, L.L. In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations / L.L. Xia, C.L. Li, Y. Wang // *J. Membr. Sci.* – 2016. – Vol. 498. – P. 263–275.
82. Crespo, J.G. Membrane Processes in Separation and Purification. / J.G. Crespo, K.W. Böddeker // Dordrecht: Kluwer Academic, – 1994. – P. 506

83. Shao, P. Polymeric membrane pervaporation / P. Shao, R.Y.M. Huang // J Membr Sci. – 2007. –Vol.287. – P.162–79.
84. Bøddeker, K.W. Terminology in pervaporation // J Membr Sci. – 1990. –Vol. 51. – P. 259–72.
85. Ong, Y.K. Recent Membrane Development for Pervaporation Processes / Y.K. Ong, G.M. Shi, N.L. Le, Y.P. Tang, J. Zuo, S.P. Nunes, T.S. Chung // Progress in Polymer Science. –2016. –Vol. 57. – P. 1–31.
86. Le, N.L. Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation / N.L. Le, Y. Wang, T.S. Chung // J Membr Sci. – 2011. –Vol.379. – P. 174–183.
87. Ghofar, A. The pervaporation mechanism of dilute ethanol solution by hydrophobic porous membranes / A. Ghofar, T. Kokugan // Biochemical Engineering Journal. 2004. –Vol. 18(3). –P. 235–238.
88. Grushevenko, E. Influence of Casting Method on Pervaporational Performances of Polyheptylmethylsiloxane Membranes / E. Grushevenko, I. Podtynnikov, O. Sharova, T. Anokhina, I. Borisov // Key Engineering Materials. – 2020. –Vol. 869. –P. 51-55
89. Rokhmanka, T.N. Fouling of Polyalkylmethylsiloxane Composite Membranes during Pervaporation Separation of ABE-Fermentation Mixtures / T.N. Rokhmanka, E.A. Grushevenko, O.V. Arapova, G.N. Bondarenko, G.S. Golubev, I.L. Borisov, A.V. Volkov // Appl. Sci. –2023. –Vol. 13. –P. 3827.
90. Bakhtin, D.S. Mitigating of Thin-Film Composite PTMSP Membrane Aging by Introduction of Porous Rigid and Soft Branched Polymeric Additives / D.S. Bakhtin, A.O. Malakhov, A.V. Volkov, L.A. Kulikov, I.V. Petrova, I.L. Borisov, S.D. Bazhenov // Membranes. – 2023. –Vol.13. –P. 21
91. Матвеев, Д.Н. Экспресс-метод обнаружения дефектов у полуволоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой / Д.Н. Матвеев, И.Л. Борисов, К.А. Кутузов, В.П. Василевский // Пластические массы. Выпуск 9. – 2022. –С. 1-5.

92. Wang, C. Damping and mechanical properties of polyol cross-linked polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks / C. Wang, J. Jia // *High Perform Polym.* –2014. –Vol. 26. – P. 240–244.
93. Akindoyo, J.O. Polyurethane types, synthesis and applications – a review / J.O. Akindoyo, M.D.H. Dalour; G. Suriati, I.M. Remanul; J. Nitthiyah, A.R. Yuravaj // *RSC Adv.*, –Vol. 6(115). –P. 114453–114482.
94. Abhijit, D. A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications / D. Abhijit, M. Prakash // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research.* –2020. –Vol. 3. –P. 93–101.
95. Saiqi, T. Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture: A Review // *Polymers.* –2020. –Vol. 12(9). – P. 1 – 16.
96. Król, P. Structures, properties and applications of the polyurethane ionomers / Król, P., B. Król // *Springer Journal of Materials Science.* –2019. –P. 1–15.
97. Chen, S.H. Gas transport properties of HTPB based polyurethane/cosalen membrane / S.H. Chen, K.C. Yu, S.L. Hounq // *J Membr Sci.* – 2000. –Vol. 173. –p. 99–106.
98. Yang, J.M. Wettability and protein adsorption on HTPB-based polyurethane films / J.M. Yang, H.T. Lin // *J Membr Sci.* – 2001. –Vol. 187. – P. 159–169.
99. Gupta, T. Synthesis and performance of a novel polyurethaneurea as pervaporation membrane for the selective removal of phenol from industrial waste water / T. Gupta, N. Pradhan, B. Adhikari // *Bull Mater Sci.* – 2002. –Vol. 25. – P. 533–536.
100. Rath, S.K. Structure–thermomechanical property correlation of moisture cured poly(urethaneurea)/clay nanocomposite coatings / S.K. Rath, M. Patri, D.V. Khakhar // *Progr Org Coating.* – 2012. –Vol. 75. – P. 264–273.

101. Tsai, M.H. Synthesis and properties of poly(urethane-imide) interpenetrating network membranes / M.H. Tsai, S.L. Huang, S.J. Liu // *Desalination*. – 2008. –Vol. 233. – P. 191–200.
102. Kaveh, P. Low-Temperature Flexible Polyurethane/Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of Polyols and Graphene Oxide on Physicomechanical Properties and Gas Permeability / P. Kaveh, M. Mortezaei, M. Barikani, G. Khanbabaei // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. –2014. –Vol. 53(3). –P. 278–289.
103. Astruc, D. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine / D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas // *Chem Rev*. – 2010. –Vol. 110. – P. 1857–1959.
104. Tsai, L.R. Hyperbranched poly(fluorenevinylene)s obtained from self-polymerization of 2,4,7-tris (bromomethyl)-9,9-dihexylfluorene / L.R. Tsai, Y. Chen // *Macromolecules*. – 2008. –Vol. 41. – P. 5098–5106.
105. Bennour, H. Hyperbranched cyclic and multicyclic poly(etherketone)s by polycondensation of isosorbide and isomannide with 2,6,40 – trifluorobenzophenone and 1,3,5-tris(4-fluorobenzoyl) benzene / H. Bennour, R. Medimagh, A. Fildier // *High Perform Polym* . –2014. –Vol. 26. – P. 144–155.
106. Satija, J. A dendrimer matrix for performance enhancement of evanescent wave absorption-based fiber-optic biosensors / J. Satija, B. Karunakaran, S. Mukherji // *RSC Adv*. – 2014. –Vol. 4. – P. 15841–15848.
107. Irfan, M. Encapsulation using hyperbranched polymers: from research and technologies to emerging applications / M. Irfan, M. Seiler // *Ind Eng Chem Res*. – 2010. –Vol. 49. – P. 1169–1196.
108. Deng, Y. The effect of hyperbranched polyglycerol coatings on drug delivery using degradable polymer nanoparticles / Y. Deng, J.K. Saucier-Sawyer, C.J. Hoimes // *Biomaterials*. – 2014. –Vol. 35. – P. 6595–6602.

109. Fritz, T. Click modification of multifunctional liposomes bearing hyperbranched polyether chains / T. Fritz, M. Hirsch, F.C. Richter // *Biomacromolecules*. – 2014. –Vol. 15. – P. 2440–2448.
110. Mingjie H. Vinyl–modified hyperbranched polyether cross–linked hydroxyl–terminated polybutadiene–based polyurethane membrane for pervaporation recovery of butanol polyurethane membrane for pervaporation recovery of butanol / H. Mingjie, T. Shuzhen, F. Wei, G. Le, L. Xinghai, L. Yunbai, H. Chi // *High Performance Polymers*. – 2014. –Vol. 27. – P. 381–391.
111. Zhang, K. Synthesis of HTPB based PU–PS IPN Membrane for Pervaporation Recovery of Butanol / K. Zhang, L. Li , Y. Wei, H. Mingjie, Z. Yongyan, F. Xiaopeng, L. Jun, H. Chi // *Journal of Wuhan University of Technology–Mater. Sci.Ed.* – 2017. –Vol. 32(6). – P. 1280–1286.
112. Huang, J. Pervaporative recovery of n–butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin–film silicalite–filled silicone composite membranes / J. Huang, M.M. Meagher // *J Membr Sci.* – 2001. –Vol. 192. – P. 231–242.
113. Srinivasan, K. Recovery of 1–butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation / K. Srinivasan, K. Palanivelu, N.A. Gopalakrishnan // *Chem Eng Sci.* – 2007. –Vol. 62. –p. 2905–2914.
114. Boddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Boddeker, G. Bengtson, H. Pingel // *J Membr Sci.* – 1990. –Vol. 54. – P. 1–12.
115. Vrana, D.L. Pervaporation of model acetone–butanol–ethanol fermentation product solutions using polytetrafluoroethylene membranes / D.L. Vrana, M.M. Meagher, R.W. Hutkins // *Separ Sci Technol.* – 1993. – Vol. 28. – P. 2167–2178.
116. Van, B.D. Pervaporation of water–alcohol mixtures and acetic acid water mixtures / B.D. Van, V.D. Bruggen, V. D. Dungen, J. Degreve, C. Vandecasteele // *Chem Eng Sci.* –2005. –Vol. 60. –P. 83–90.

117. Smuleac, V. Novel perfluorinated polymer-based pervaporation membranes for the separation of solvent/water mixtures / V. Smuleac, J. Wu, S. Nemser, S. Majumdar, D. Bhattacharyya / *J Membr Sci.* – 2010. –Vol. 352. –P. 41–49.
118. Chen, J.H. Dehydration of acetic acid using sulfonation cardo polyetherketone (SPEK–C) membranes / J.H. Chen, Q.L. Liu, A.M. Zhu, J. Fang, Q.G. Zhang // *J Membr Sci.* – 2008. –Vol. 308. –P. 1–9.
119. Chen, S.H. Preparation and characterizations of asymmetric sulfonated polysulfone membranes by wet phase inversion method / S.H. Chen, R.M. Liou, Y.Y. Lin, C.L. Lai, J.Y. Lai // *Eur Polym J.* – 2009. –Vol. 45. –P. 1293–301.
120. Rachipudi, P.S. Synthesis and characterization of sulfonated–poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol / P.S. Rachipudi, M.Y. Kariduraganavar, A.A. Kittur, A.M. Sajjan // *J Membr Sci.* – 2011. –Vol. 383. –P. 24–34.
121. Wang, Y. Sulfonated polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration of acetic acid / Y. Wang, T.S. Chung, M. Gruender // *J Membr Sci.* – 2012. –P. 415 – 416.
122. Tang, Y. Development of flat–sheet membranes for C1–C4 alcohols dehydration via pervaporation from sulfonated polyphenylsulfone (sPPSU) / Y. Tang, N. Widjojo, G.M. Shi, T.S. Chung, M. Weber, C. Maletzko // *J Membr Sci.* – 2012. –Vol. 95. –P.415–416.
123. Xiao, S. Preparation and properties of trimesoyl chloride crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation dehydration of isopropanol / S. Xiao, R.Y.M. Huang, X. Feng // *J Membr Sci.* – 2006. –Vol. 286. –P. 45–54.
124. Peng, P. A review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation / P. Peng, B. Shi, Y. Lan // *Sep Purif Technol.* – 2011. –Vol.46. –P. 34–46

125. Dong, Z. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery / Z. Dong, G. Liu, S. Liu, Z. Liu, W. Jin // *J Membr Sci.* – 2014. –Vol. 450. –P. 38–47.
126. González–Marcos, J.A. Effect of operation conditions in the pervaporation of ethanol–water mixtures with poly(1 trimethylsilyl–1-propyne) membranes / J.A. González–Marcos, C. López–Dehesa, J.R. González–Velasco // *J Appl Polym Sci.* – 2004. –Vol. 94. –P.1395– 403.
127. Talluri, V. Transient and Steady Pervaporation of 1–Butanol–Water Mixtures through a Poly[1–(Trimethylsilyl)–1–Propyne] (PTMSP) Membrane / V. Talluri, P. Patakova, T. Moucha, O. Vopicka // *Polymers.* –2019. –Vol. 11(12), – P. 1943.
128. Han, G.L. Fluorene–containing poly (arylene ether sulfone) block copolymers: Synthesis, characterization and application / G.L. Han, P.Y. Xu, K. Zhou, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu // *J Membr Sci.* – 2014. –Vol. 464. –P. 2–9.
129. Ribeiro, C.P. Aromatic polyimide and polybenzoxazole membranes for the fractionation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by pervaporation / C.P. Ribeiro, B.D. Freeman, D.S. Kalika, S. Kalakkunnath // *J Membr Sci.* – 2012. –Vol.390. – P. 82–93.
130. Yang, Z. Polyphosphazene membranes with phenoxyls for enhanced desulfurization / Z. Yang, Wang Z., Li J., Chen J.// *RSC Adv.* – 2012. –Vol.2. – P.11432–11439.
131. Mandal, M.K., Dehydration of aqueous acetonitrile solution by pervaporation using PVA–iron oxide nanocomposite membrane / M.K. Mandal, S.B. Sant, P.K. Bhattacharya // *Colloids Surf A.* – 2011. –Vol. 373. –P.11–21.
132. Choi, J.H. Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into poly(vinyl alcohol) membranes for use in the pervaporation of water/ethanol mixtures / J.H. Choi, J. Jegal, W.N. Kim, H.S. Choi // *J Appl Polym Sci.* – 2009. – Vol.111. –P.86–93.

133. Kang, C.H. Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures / C.H. Kang, Y.F. Lin, Y.S. Huang, K.L. Tung, K.S. Chang, J.T. Chen, W.S. Hung, K.R. Lee, J.Y. Lai // *J Membr Sci.* – 2013. – Vol.438. – P.105–110.
134. Shi, G.M. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols / G.M. Shi, T.X. Yang, T.S. Chung // *J Membr Sci.* – 2012. – Vol. 577. – P.415–416.
135. Zhang, X.L. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through rhodium-loaded beta-zeolite-filled polyvinyl chloride hybrid membranes. / X.L. Zhang, L.P. Qian, H.T. Wang, W. Zhong, Q.G. Du // *Sep Purif Technol.* – 2008. – Vol. 63. – P. 34–43.
136. Patil, M.B. Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes / M.B. Patil, T.M. Aminabhavi // *Sep Purif Technol.* – 2008. – Vol. 62. – P.128–136.
137. Fouad, E.A. Pervaporative separation of n-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethyl siloxane) membranes / E.A. Fouad, X. Feng // *J Membr Sci.* – 2009. – Vol.339. – P.1–5.
138. Давлетбаев, Р.С. Комплексы аминокэфиров борной кислоты в качестве модификаторов полидиметилсилоксанов / Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина, И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2012. – № 10 – С. 120–122.
139. Сазонов, О.О. Влияние пространственных затруднений на физико-химические свойства борорганических гиперразветвленных полиолов / О.О. Сазонов, С.Э. Дулмаев, О.Ю. Янова, Е.Д. Ли, И.М. Давлетбаева // *Вестник технологического университета.* – 2023. – Т.26 № 2. – С. 50-54.
140. Сазонов, О.О. Исследование строения аминокэфиров борной кислоты с использованием ^{11}B ЯМР спектроскопии/ О.О. Сазонов, С.Э. Дулмаев, З.М. Хисматуллин // *Вестник технологического университета.* – 2023. – Т. 26. – С. 27–30.

141. Сазонов, О.О. Первапорационные характеристики элементарноорганических полиуретанов / О.О. Сазонов, Н.М. Панов, С.Э. Дулмаев, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, Р.С. Давлетбаев // Вестник технологического университета. –2023. –Т. 26. – С. 73–78.

142. Davletbaeva, I.M. Pervaporation Polyurethane Membranes Based on Hyperbranched Organoboron Polyols / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov , S.E. Dulmaev, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // Membranes. –2022. –Vol. 12. –P. 1–17.

143. Davletbaeva, I.M. Water vapor permeable polyurethane films based on the hyperbranched aminoethers of boric acid / I.M. Davletbaeva, S.E. Dulmaev, O.O. Sazonov, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // RSC Advances. – 2019. –Vol. 9(41). –P. 23535–23544.

144. Дулмаев, С.Э. Исследование влияния пространственных затруднений в аминоэфирах борной кислоты на диффузионные характеристики полиуретанов / Сазонов О.О., Мазитова Р.Л., Хайруллина А.Р., Сидорова М.И., Давлетбаева И.М. // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №1. – С. 55-59

145. Дулмаев, С.Э. Паропроницаемые полиуретаны на основе пространственно-затрудненных аминоэфиров борной кислоты / Сазонов О.О., Аль-Хадж М.А.А., Латул А.В., Хайруллина А.Р., Давлетбаева И.М. // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23 №4. – С.53-56

146. Патент RU 2750714 С1 Российская Федерация. Асимметричная полимерная первапорационная мембрана / Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О, Гумеров А.М., Клинов А.В., Малыгин А.В., Фазлыев А.Р. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2020138820, заявл. 25.11.2020, опубл. 01.07.2021. Бюл. №19..

147. Давлетбаева, И.М. Влияние пространственных затруднений в структуре аминоэфиров борной кислоты на свойства полиуретанов на их основе / И.М. Давлетбаева, С.Э. Дулмаев, О.О. Сазонов, А.Р. Фазлыев // XVIII

Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. – 2019. – Т.2. – С. 94.

148. Дулмаев, С.Э. Полиуретановые мембраны на основе гиперразветвленных аминокэфиров борной кислоты / С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева, Р.С. Давлетбаев, О.Ю. Емелина // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – 2019. – С.86.

149. Клинов, А.В. Полиуретаны первапорационные мембраны на основе гиперразветвленных иономерных полиолов для обезвоживания этанола / А.В. Клинов, И.М. Давлетбаева, А.В. Малыгин, А.Р. Фазлыев, С.Э. Дулмаев, О.О. Сазонов, И.П. Анашкин, И.М. Хайруллин // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2019». – 2019. – С. 59-61.

150. Давлетбаева, И.М. Пervaпорационные полиуретановые мембраны на основе борорганических гиперразветвленных полиолов / И.М. Давлетбаева, С.Э. Дулмаев, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, О.О. Сазонов, А.В. Малыгин // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020». – 2020. – С. 204.

151. Дулмаев, С.Э. Пervaпорационные полиуретановые мембраны на основе аминокэфиров борной кислоты для обезвоживания спиртов / С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, О.О. Сазонов, А.В. Малыгин // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения, Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 81.

152. Сазонов, О.О. Полиуретановые мембранные материалы на основе модифицированных гиперразветвленных аминокэфиров борной кислоты / О.О. Сазонов, Н.М. Панов, С.Э. Дулмаев, И.М. Давлетбаева // Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения, Материалы XIX международной научно-практической конференции. – 2023 – С. 360.

153. Sazonov, O.O. Polyurethanes on the basis of hyperbranched ionomeric polyols / O.O. Sazonov, S.E. Dulmaev, A.A. Nizamov, I.M. Davletbaeva // 14-th international Saint-Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”. - Saint-Petersburg. – 2018. – P.100.
154. Dulmaev, S.E. Polyurethanes based on aminoethers of boric acid / A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, Z.Z. Faizulina, I.M. Dzhabbarov, I.M. Davletbaeva // 15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists. – 2019. -P.44.
155. Dulmaev, S.E. Polyurethane pervaporation membrane materials based on hyperbranched aminoethers of boric acid / S.E. Dulmaev, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, I.M. Davletbaeva, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev // 15-th International Saint Petersburg conference of young scientists “Modern problems of polymer science”. - Saint-Petersburg. – 2019. – P.76.
156. Dulmaev, S.E., Vapor-permeable organoboron polyurethanes / S.E. Dulmaev, A.R. Davletbaeva, O.Yu. Emelina, I.M. Davletbaeva // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – 2019. – Vol.2a. – P.171.