

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



ЗАКИРОВ ИЛЬЯС НАИЛЕВИЧ

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ 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 – 2024

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

	стр.
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Полиуретаны	13
1.2 Иономеры	14
1.3 Полиуретановые иономеры	17
1.3.1 Полиуретановые аниономеры	19
1.3.2 Полиуретановые катиономеры	21
1.3.3 Полиуретановые Цвиттер-иономеры	24
1.4 Теоретические основы процесса первапорации	26
1.4.1 Факторы, влияющие на первапорационные характеристики мембраны	28
1.5 Полимерные мембраны для первапорационного разделения органических смесей	34
1.5.1 Гидрофильные полимерные мембраны	35
1.5.2 Гидрофобные полимерные мембраны	38
1.5.3 Полиуретановые первапорационные мембраны для разделения смеси изопропанол – вода	40
ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ	44
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Характеристика исходных веществ	46
2.2 Синтез исходных веществ	48
2.2.1 Подготовка исходных веществ	48
2.2.2 Синтез аминоэфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты на основе триэаноламина	49
2.2.3 Синтез эфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты на основе триэтиламина	49

2.2.4 Синтез аминоэфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты с 2-метилимидазолом	50
2.2.5 Получение полимерных материалов на основе аминоэфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты и эфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты	50
2.2.6 Изготовление экспериментальных полиуретановых первапорационных мембран	51
2.3 Методы исследования	51
2.3.1 Ядерно-магнитный резонанс	51
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия	52
2.3.3 Динамическое светорассеяние	52
2.3.4 Измерение динамической вязкости и плотности	53
2.3.5 Измерения поверхностного натяжения	53
2.3.6 Измерения паропроницаемости	53
2.3.7 Исследование водопоглощения	54
2.3.8 Определение содержания ортофосфорной кислоты титрованием	55
2.3.9 Термомеханический анализ	55
2.3.10 Динамический механический анализ	55
2.3.11 Термогравиметрический анализ	55
2.3.12 Физико-механические испытания	56
2.3.13 Проведение первапорационного разделения водно-спиртовых растворов	56
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
3.1 Мембраны на основе АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ	60
3.1.1 Паропроницаемость АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ	60
3.1.2 АЭФК-ППГ-1000-ПУ в качестве первапорационных мембран	65
3.1.3. Термогравиметрический анализ АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ	66
3.1.4 Термомеханический анализ АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ и ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ	68

3.2 Мембранные материалы на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ	73
3.2.1 АЭФК-ПЭГ-400-ПУ в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов	73
3.2.2 Поверхностно-активные свойства АЭФК-ППГ-400/1000 и АЭФК-ПЭГ-400	75
3.2.3 Вязкость и плотность АЭФК-ППГ-400/1000 и АЭФК-ПЭГ-400	77
3.2.4 Термические и физико-механические свойства АЭФК-ПЭГ- 400-ПУ	80
3.2.5 Исследование морфологии поверхности мембранных материалов, полученных на основе аминоэфиров <i>орто</i> -фосфорной кислоты	83
3.3 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК, ПЭГ-400 / ППГ-1000	85
3.3.1 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ППГ-1000	85
3.3.2 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ПЭГ-400	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	109

## ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПУ – полиуретаны

ПУИ – полиуретановые иономеры

ПИЦ – полиизоцианат марки Wannate PM-200

ОФК – *орто*-фосфорная кислота

ТЭА – триэтаноламин

ПЭГ-400 – полиоксиэтиленгликоль с ММ=400

ППГ-400 – полиоксипропиленгликоль с ММ=400

ППГ-1000 – полиоксипропиленгликоль с ММ=1000

ППГ-2000 – полиоксипропиленгликоль с ММ=2000

ПГ – пропиленгликоль

МДИ – метилендифенилдиизоцианат

АЭФК – аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты

АЭФК-(3–6)-ППГ-1000 – аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты, полученные при мольных соотношениях [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000] = 1:(3–6):6

АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 – аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты, полученные при мольных соотношениях [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ПЭГ-400]=1:(3–5):6

АЭФК-ПУ – полиуретаны на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты

АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ – полиуретаны, на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, полученных при мольных соотношениях

[ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000] = 1:(3–6):6

АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ – полиуретаны, на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, полученных при мольных соотношениях

[ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ПЭГ-400] = 1:(3–5):6

ЭФК-(3–9)-ППГ-1000 – эфиры *орто*-фосфорной кислоты, полученные при мольных соотношениях [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000] = 1:(3–9):6

ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ – полиуретаны, на основе эфиров *орто*-фосфорной кислоты, полученных при мольных соотношениях [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000] = 1:(3–9):6

ТГА – термогравиметрический анализ

ДМА – динамический механический анализ

ТМА – термомеханический анализ

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ИК – инфракрасная спектроскопия

С.О. – содержание нелетучих веществ

PV – первапорация

WVP – коэффициент паропроницаемости

J – производительность первапорационной мембраны (поток)

$\alpha$  – коэффициент первапорационного разделения (селективность)

PSI – первапорационный сепарационный индекс

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

АСМ – атомно-силовая микроскопия

T<sub>5%</sub> – 5 % потери массы

T<sub>10%</sub> – 10 % потери массы

T<sub>50%</sub> – 50 % потери массы

## ВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

В настоящее время существует проблема обезвоживания водно-спиртовых растворов, которые содержат воду в низкой концентрации. Использование дистилляции для удаления малых количеств воды становится дорогостоящим процессом. Удаление остаточных количеств воды такими адсорбентами как оксид алюминия и цеолиты имеет относительно низкие капитальные затраты, но требует регенерации. Эффективным способом обезвоживания водно-спиртовых азеотропов является первапорационное разделение, которое может быть единственной стадией или сочетаться с дистилляцией. Пervaпорационные мембраны являются непористыми и широко используются для разделения жидких смесей. Функция разделения основана на сродстве молекул одного из разделяемых веществ с мембранными материалами, которые в результате поглощаются и диффундируют через мембрану. В то же время молекулы с низким родством не проникают сквозь мембрану и, таким образом, удерживаются. Важное влияние на производительность мембраны и селективность разделения оказывает набухание мембраны в диффундируемом компоненте разделяемой смеси, приводящее к увеличению свободного объема внутри полимерной матрицы. Во время процессов обезвоживания набухание как правило вызывает вода. Поэтому для разделения водно-спиртовых растворов в качестве селективного слоя первапорационных мембран используются полимеры гидрофильной природы.

Перспективными в этом направлении оказались фосфорорганические полиуретаны, получаемые с использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК), обладающих разветвлённым строением. Ранее [1,2], на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ППГ-1000) были получены полиуретановые иономеры (АЭФК-ППГ-1000-ПУ). Было установлено, что АЭФК-ППГ-1000, синтезированный с использованием

триэаноламина (ТЭА), *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля с ММ=1000 (ППГ-1000) представляет собой разветвленное соединение, в котором из-за неполной этерификации ОФК триэаноламином и полиоксипропиленгликолем-1000 присутствуют фосфат-ионы. Иономерная природа АЭФК-ППГ-1000-ПУ явилась обоснованием для их изучения в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов.

**Целью настоящей работы** явилось синтез полиуретановых первапорационных мембранных материалов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

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

- Исследование влияния содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-ПУ и условий синтеза на надмолекулярную организацию, физико-механические свойства и паропроницаемость получаемых полиуретанов.

- Использование полиоксиэтиленгликоля с ММ=400 (ПЭГ-400) для синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и полиуретанов на их основе.

- Исследование физико-механических, термических, диффузионных свойств и первапорационных характеристик получаемых полиуретанов.

**Объектами исследования** явились АЭФК, полученные с использованием ТЭА, ОФК, ППГ с ММ=400, 1000, 2000 (ППГ-400, ППГ-1000, ППГ-2000) и ПЭГ-400. При синтезе АЭФК использовались различные мольные соотношения [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000/ПЭГ-400]. При мольном соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000]=1:(3–6):6 получали соответственно АЭФК-3-ППГ-1000, АЭФК-4-ППГ-1000, АЭФК-5-ППГ-1000, АЭФК-6-ППГ-1000, а при [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:(3–5):6 получали соответственно АЭФК-3-ПЭГ-400, АЭФК-4-ПЭГ-400, АЭФК-5-ПЭГ-400. Эфиры *орто*-фосфорной кислоты ЭФК-(3–9)-ППГ-1000, полученные с использованием триэтиламина (ТЭЛА) при мольных соотношениях [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000]=1:(3–9):6 и



полиуретаны ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ на их основе. Композитные мембраны с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов.

**Методы исследования.** Для изучения химической структуры синтезируемых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты использовались методы  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{31}\text{P}$  ЯМР и ИК-спектроскопии. Размеры частиц АЭФК устанавливали с использованием динамического светорассеивания. Для изучения вязкости и плотности был использован вискозиметр Stabinger SVM 3000. Поверхностно-активные свойства АЭФК измерялись с использованием метода подсчета капель. Для изучения термического поведения АЭФК-ПУ использовались методы ТМА, ДМА и ТГА. Физико-механические свойства АЭФК-ПУ устанавливались по соответствующим ГОСТ. Морфология поверхности АЭФК-ПУ была изучена с использованием атомно-силовой микроскопии. Паропроницаемость АЭФК-ПУ измерялась с использованием ASTM E 96-80B, а водопоглощение по ГОСТ 4650-2014. Первапорационные характеристики композитных мембран исследовались на экспериментальной лабораторной установке.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современного оборудования, согласованностью полученных экспериментально результатов и многократной воспроизводимостью результатов исследований.

**Научная новизна работы состоит в следующем:**

Впервые на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной и гидрофобной природы получены паропроницаемые и первапорационные мембранные материалы. Установлено, что диффузия молекул воды возрастает с увеличением содержания фосфат-ионов в составе полиуретанов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием полиоксипропиленгликоля и обусловлена их кластеризацией. Благодаря гидрофильности полиоксиэтиленгликоля, присутствию в составе

полиуретанов на основе синтезированных с его использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты фосфат-ионов и их ассоциативному связыванию с непрореагировавшей *орто*-фосфорной кислотой, усиливается диффузия молекул воды в таких полиуретанах и достигаются значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения.

**Теоретическая значимость работы.** Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию и диффузионные характеристики полиуретанов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты путём усиления их ионогенности и гидрофильности.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что использование при изготовлении композитных первапорационных мембран фосфорорганических полиуретановых иономеров в качестве селективного слоя позволяют получить высокопроизводительные мембраны для обезвоживания водно-спиртовых растворов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Влияние содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ и условий синтеза исследуемых полиуретанов на их надмолекулярную структуру, физико-механические и диффузионные свойства.

- Полиоксиэтиленгликоль-400 в синтезе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, особенности формирования структуры АЭФК-ПЭГ-400 и полиуретанов на их основе.

- Характеристики полиуретановых первапорационных мембранных материалов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной и гидрофобной природы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях: XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2020; Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в

стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», Москва, 2020; The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», Saint Petersburg, 2021; Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, Казань, 2021; XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2021; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Москва, 2021; XIX Международная Конференция по Химии и Физикохимии Олигомеров, Черноголовка, 2022; XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием), МЕМБРАНЫ-2022, Москва, 2022; XVI Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, Санкт-Петербург, 2022; XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик, 2023.

**Работа выполнена** на кафедре технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00136, программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере № 15433ГУ/2020 от 22.06.2020.

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в 23 научных публикациях, в том числе 2 статьях, индексируемых в системе WoS, 6 статьях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 2 патентах Российской Федерации и 13 тезисах докладов на научных конференциях.

**Личный вклад автора** состоит в проведении синтеза фосфорорганических полиолов и полиуретановых плёночных материалов на их основе, разработке композитных первапорационных мембран, проведении

испытаний, анализе полученных данных, подготовке статей и докладов к научным конференциям.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы (162 наименований). Работа изложена на 129 страницах, включает 9 таблиц и 60 рисунков.

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.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Полиуретаны

Полиуретаны (ПУ) представляют собой широкий класс материалов, которые активно используются в различных областях промышленности. Физические и химические свойства полиуретанов в значительной степени зависят от используемого полиола и изоцианата и определяют область их применения [3-5]. Свойства полиуретанов контролируются изменением длины цепи, молекулярной массы, функциональности и использованию в составе полиольной цепи таких элементов, как фтор, фосфор и т.п. [6-8]. Такая высокая степень вариативности свойств полиуретановых материалов обеспечила его популярность.

Полиуретаны получают путем взаимодействия изоцианатов с олигоэфирдиолами:

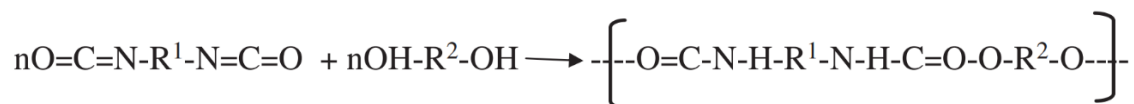


Рисунок 1.1 – Синтез полиуретанов путем взаимодействия изоцианатов и олигоэфирдиолов

Олигоэфирдиолы – это синтетические полимеры, которые содержат в своём составе реакционноспособные гидроксильные группы [9] (рис. 1.2).

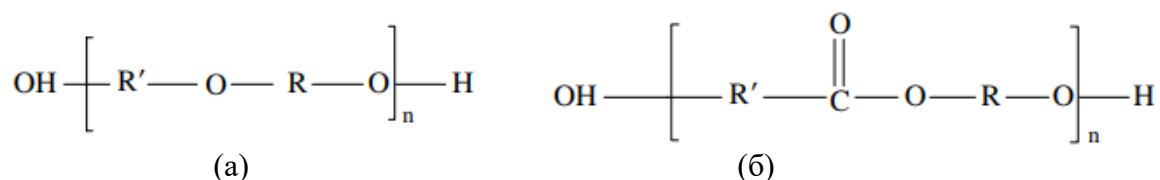
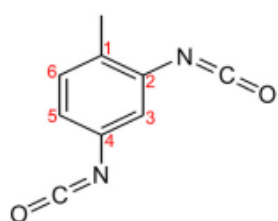
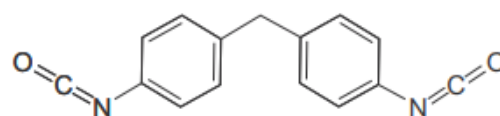


Рисунок 1.2 – Структурная формула простого (а) и сложного олигоэфирдиола (б)

Основой для получения полиуретанов являются изоцианаты, представляющие собой соединения, обладающие высокой реакционной способностью в отношении нуклеофильных реагентов. По своей природе изоцианаты могут быть алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими [4]. Наиболее часто используемыми изоцианатами являются ароматические изоцианаты, такие как 2,4-толуилеандиизоцианат и дифенилметандиизоцианат, а также их изомеры (рис. 1.3)



(a)



(б)

Рисунок 1.3 – Структурная формула 2,4-толуилеандиизоцианата (a) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (б)

## 1.2 Иономеры

Иономеры — это полимеры, на свойства которых влияют взаимодействия между ионами, ковалентно-связанными с полимерным каркасом.

В литературе встречаются некоторые морфологические модели для объяснения микроструктуры иономеров (рис. 1.4). Наиболее принятой из них является модель мультиплетов и кластеров [10], согласно которой ионные соединения, включенные в полимерную структуру, устанавливают взаимодействия в дискретных областях. Это приводит к образованию ионных агрегатов (мультиплетов), которые взаимодействуют друг с другом, образуя кластеры. Существует также модель переходов ионных кластеров из порядка в беспорядок [11], в котором кластеры претерпевают переходы первого рода

при температуре ниже температуры плавления полимера, называемой температурой порядка–беспорядка. Обсуждается также модель ограничения подвижности полимерных цепей, соседствующих с мультиплетами, где сегменты цепи, расположенные близко к ионным мультиплетам, обладают меньшей подвижностью по сравнению с сегментами цепи, расположенными дальше от мультиплетов. Каждый мультиплет окружен областью ограниченной подвижности полимерной цепи (рис. 1.4а).

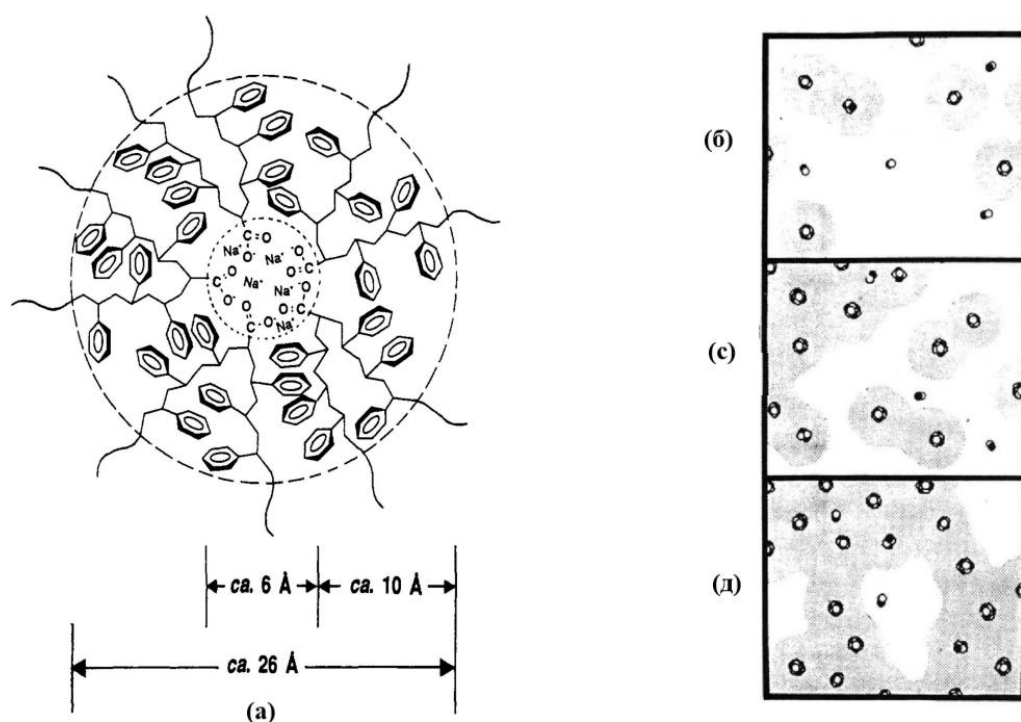


Рисунок 1.4 – Схематическое представление области ограниченной подвижности, окружающей мультиплет (а) и морфологии иономеров с низким (б), промежуточным (с) и высоким (д) содержанием ионов.

В модели, известной как модель ЕНМ [12] из-за начальных букв фамилий авторов предполагается, что чем больше содержание ионов, тем большее количество мультиплетов распределено в молекулярной структуре иономера. Следовательно, в модели ЕНМ из-за увеличения плотности присутствующих ионов увеличивается содержание перекрывающихся

областей с ограниченной подвижностью соседних элементов из-за уменьшения расстояния между мультиплетами, что может привести к образованию кластеров. Существуют исследования, согласно которым иономеры по самой своей природе являются супрамолекулярными структурами [13], поскольку они имеют точки пересечения физической природы, образованные ионными группами (мультиплетами), которые термически обратимы. С такими выводами согласуются также утверждения, что иономеры являются наноструктурированными материалами и подобны блок-сополимерам и нанокомпозитам. Так, в работах [14,15] иономеры рассматриваются как блок-сополимеры с чрезвычайно короткими ионными блоками, которые притягиваются друг к другу.

Ключевой особенностью иономеров является то, что при относительно небольшой концентрации ионных групп, они могут вызывать значительные изменения в физических, механических, оптических, электрических и динамических свойствах полимера.

В работах [16-17] с использованием сканирующей просвечивающей электронной микроскопии предоставлены визуальные доказательства существования в иономерах сферических наноструктурных образований (рис. 1.5). Полученные результаты согласуются так же с результатами рентгеноструктурного анализа. Высказано также предположение о существовании в исследуемых объектах аномальной морфологии, такой как нанодомены в форме пузырька.

Результаты исследований, приведённых в [18] показали, что нанодомены имеют диаметр приблизительно 1 нм со средним расстоянием от 2 до 5 нм. Поскольку ионные пары ковалентно присоединены к полимерной цепи, эти ионные нанодомены действуют как многофункциональные физические сшивки. Эти сшивки существенно влияют на механические свойства и динамику этих материалов. Анализ структур нанодоменов позволил установить, что нанодомен может содержать от 10 до 30 пар ионов.



Это означает, что функциональность "перекрестного соединения" может составлять порядка 10-30. Кроме того, поперечное сшивающее соединение является отдельной фазой в вязкоупругом материале. В релаксационных свойствах и показателе текучести этих материалов доминируют диполь-дипольные взаимодействия.

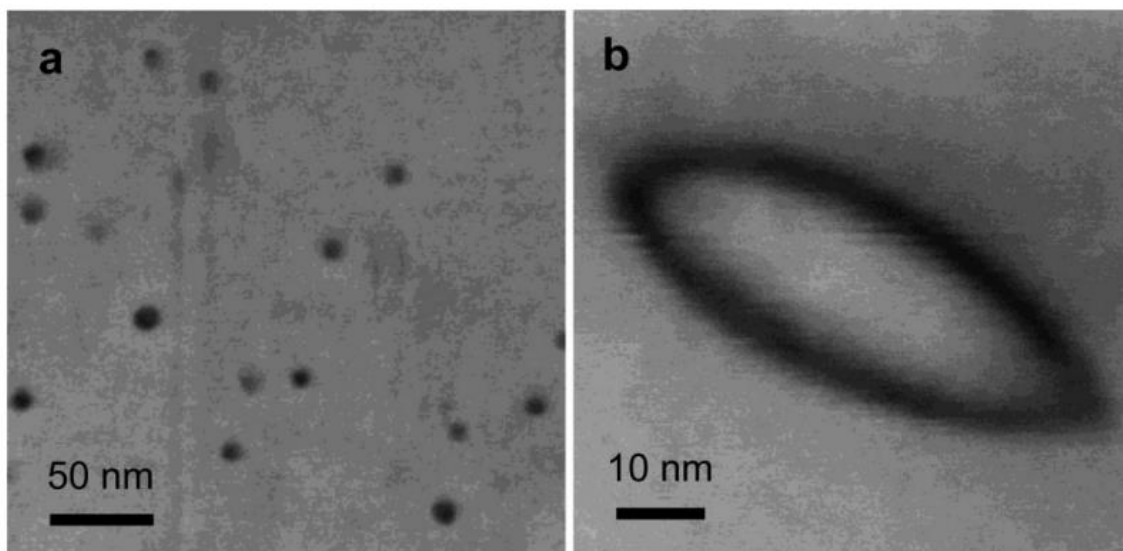


Рисунок 1.5 – СЭМ снимки нанодоменов сульфированного полистирола, наблюдаемые в образце с 75% нейтрализацией (а) и нанодомены в форме пузырьков, наблюдаемые в полностью нейтрализованном образце (б)

### 1.3 Полиуретановые иономеры

Полиуретановые иономеры (ПУИ) – это класс полиуретанов, которые имеют в основной цепи не более 15 мол. % ионных групп. Ионные группы могут быть включены в полимерную цепь путем использования в синтезе полиуретанов олигоэфирдиолов или изоцианатов, содержащих в структуре ионогенные группы [19-21]. Внедрение ионных групп в полиуретановую матрицу позволяет улучшить диспергируемость полимеров в полярных растворителях, увеличить термическую стабильность и механическую

прочность, наделить полимеры специфическими свойствами, такими как биосовместимость и диффузионные свойства [22-41].

В зависимости от природы иономерного сегмента полиуретановые иономеры подразделяют на аниономеры, катиономеры и цвиттер-иономеры. Полиуретановые иономеры имеют сегментированную структуру, состоящую из поочередно расположенных твёрдых и мягких сегментов, характерную для полиуретанов (рис. 1.6).

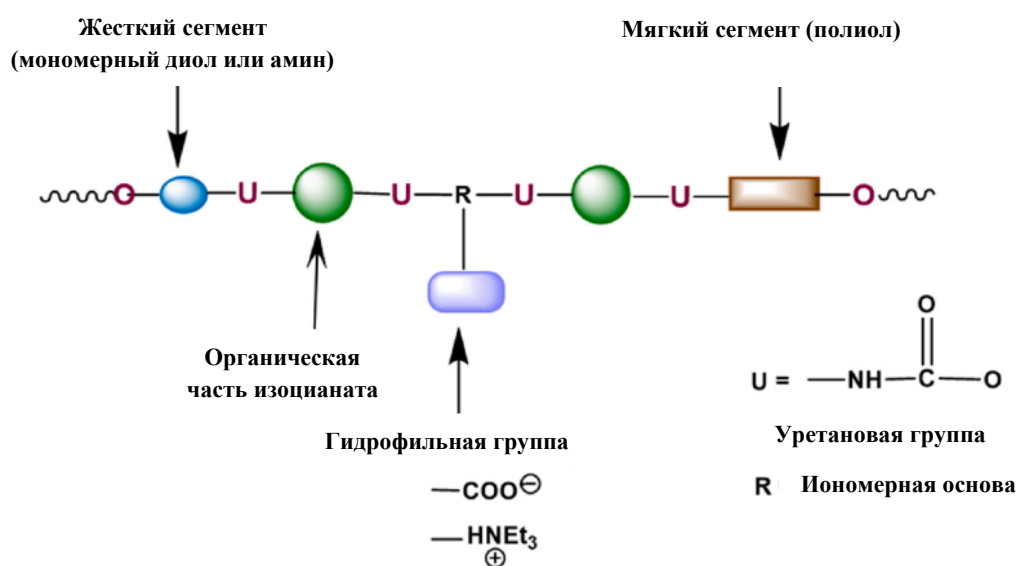


Рисунок 1.6 – Схема строения полиуретанового иономера

Твёрдые сегменты состоят из уретановой группы, которая образуется в результате реакции изоцианатов или изоцианатных форполимеров с низкомолекулярными удлинителями цепей в виде полиолов или многоатомных спиртов. В случае, если в качестве отвердителей используют амины, твёрдые сегменты содержат мочевиные группы. Мягкие сегменты состоят из полиолов с молекулярной массой в среднем от 200 до 15000. Кроме того, в полимерной цепи присутствуют полярные катионные или анионные блоки, соединенные уретановыми связями, которые образуются в результате реакции низкомолекулярных соединений с ионообразующими функциональными группами. Например, это могут быть карбоновые или

сульфоновые группы в аниономерх или аммонийные группы в катиономерх. Способ включения ионогенных групп и их тип во многом определяет свойства ПУИ, в частности ионную проводимость необходимую в мембранных процессах разделения. Это связано с тем, что в ПУИ присутствуют дополнительные водородные связи и электростатические взаимодействия, благодаря чему возрастает тенденция к образованию упорядоченных структур [19-20].

### 1.3.1 Полиуретановые аниомеры

Полиуретановые иономеры обычно получают путём взаимодействия изоцианатов с полиолами содержащие в своем составе ионогенные группы [42-51]. В качестве анионных групп наиболее часто встречаются производные серной, фосфорной и карбоновой кислоты [52-55].

В работе [56] взаимодействием изофорондиизоцианата, 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты, полиоксиэтиленгликоля и поликапролактона был синтезирован ПУ аниономер. Затем полученный ПУ аниономер смешивали с глицерином и крахмалом для получения композита ПУ аниономер-крахмал. Было показано что полученный полиуретановый аниономер обладает высокой совместимостью с крахмалом благодаря физическим сцеплениям между макромолекулами и образованию водородных связей между ионогенными группами ПУ аниомера и крахмала. Для улучшения совместимости и усиления ионных взаимодействий в композицию был введён додецилсульфат натрия в качестве эмульгатора. На рисунке 1.7 показана схема взаимодействия ПУ аниомера с крахмалом.

В работе [57] синтезирован полиуретановый аниономер взаимодействием *para*-фенилендиизоцианата, полиоксиэтиленгликоля и 2,2-бис(гидроксиметила) масляной кислоты в среде N,N,-диметилформамида при 60 °С (рис. 1.8). В реакционную систему вводили, кроме того, различные



В работе [58] синтезирован ряд воднодисперсионных полиуретановых иономеров с различным содержанием оксида цинка. Сначала проводили взаимодействие изофорондиизоцианата с 2,2 бис(гидроксиметил)-пропионовой кислотой в инертной среде при 90 °С. Затем получали форполимер путём добавления в систему рассчитанного количества полиоксипропиленгликоля и оксида цинка. После чего систему нейтрализовали третичным амином и получали гибридную полуретановую водную дисперсию с различным содержанием оксида цинка. Было показано, что электрохимические свойства и термическая стабильность пленок зависят от содержания в их составе наночастиц ZnO.

### 1.3.2 Полиуретановые катиомеры

Как правило, полиуретановые катиомеры синтезируются путём взаимодействия диизоцианатов с азотсодержащими или серосодержащими алкилдиолами [59-70].

Полиуретановые катиомеры часто используются в качестве антимикробных материалов. В частности, в работах [71,72] на основе поликапролактона, изофорондиизоцианата и N-метилдиэтанолamina были получены образцы воднодисперсионных полиуретановых катиономеров (рис. 1.9). Полученные материалы показали высокую антибактериальную активность в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка.

В работе [73] были получены полиуретановые катиомеры с использованием следующих реагентов: политетраметиленгликоль в качестве мягких сегментов, N-метилдиэтанолamin в качестве удлинителя цепи, гликолевая кислота в качестве агента кватернизации, метилэтилкетон в качестве растворителя и три различных диизоцианата, включая 4,4'-метилendifенилдиизоцианат (МДИ), гексаметилендиизоцианат и 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ). Было показано, что для систем, где в качестве

сшивающего агента использовались МДИ и ТДИ наблюдаются высокие кулоновские взаимодействия, что приводит к увеличению прочности при разрыве и модуля упругости, а также уменьшению относительного удлинения при разрыве. Однако в системах, где был использован гексаметилендиизоцианат прочность полиуретанов снизилась из-за нарушения порядка в твердых сегментах.

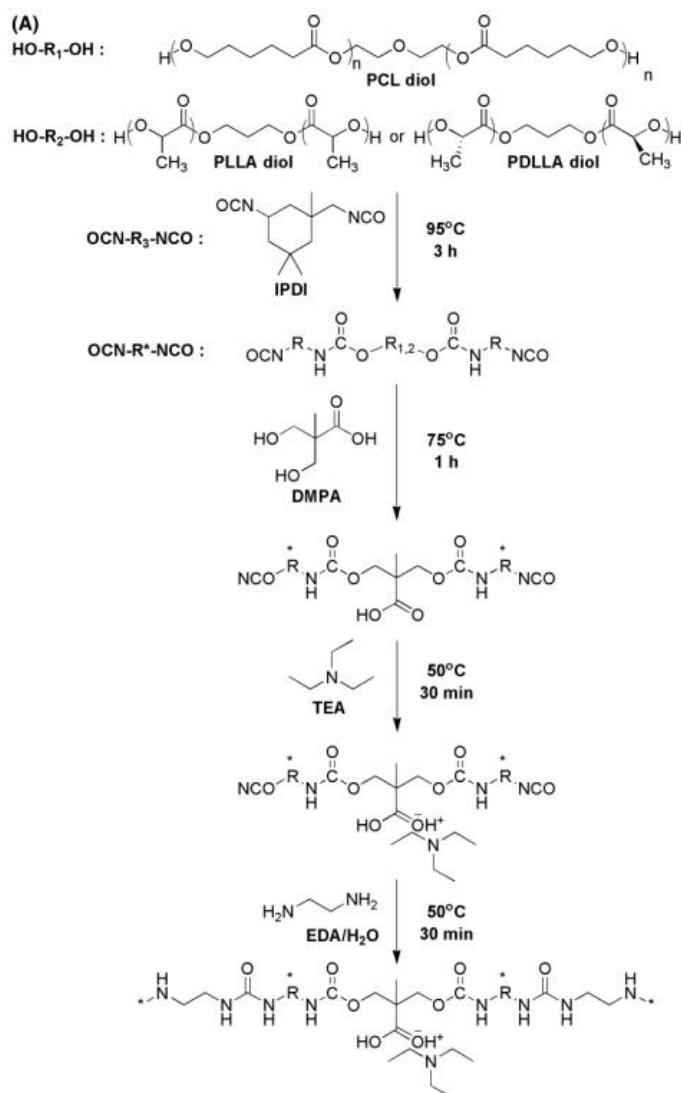


Рисунок 1.9 – Схема синтеза воднодисперсионного полиуретанового катиомера

В работе [74] с использованием поликапролактона были синтезированы полиуретановые катиомеры и исследовано влияние природы и количества ионных центров на память формы. Результаты показали, что катиономерные

полиуретаны проявляли лучшую способность к кристаллизации благодаря включению катионных групп в твердые сегменты макроцепи. Кроме того, катионные группы увеличивают сцепление между твердыми сегментами за счет кулоновских взаимодействий.

В [72] исследованы воднодисперсионные полиуретановые катиомеры, содержащие фрагменты триалкилфосфония в твердых сегментах полимера. Исследования показали, что внедрение триалкилфосфония в структуру полиуретанов повышает модуль упругости приводит к усилению микрофазового разделения.

В [75] с использованием соевого масла с различными гидроксильными числами и при различном соотношении  $[\text{OH}]:[\text{NCO}]$  были получены полиуретановые катиомеры (рис. 1.10). Все полученные образцы показали антибактериальную активность, которая возрастала с увеличением количества катионов аммония в составе полиуретановой дисперсии и с уменьшением гидроксильного числа соевого масла.

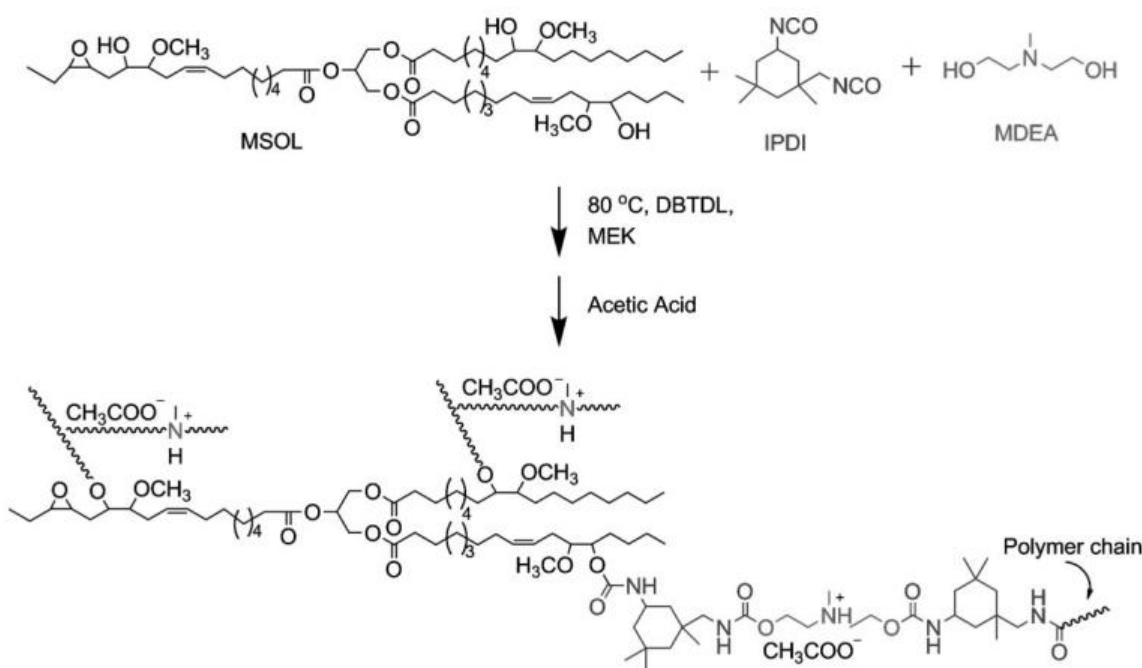


Рисунок 1.10 – Схема синтеза воднодисперсионного полиуретанового катиомера с использованием соевого масла

### 1.3.3 Полиуретановые Цвиттер-иономеры

Цвиттер-иономеры, в отличие от полиуретановых аниономеров и катиономеров содержат в макроцепи как положительно, так и отрицательно заряженные ионогенные группы [19].

В [76] были синтезированы полиуретановые Цвиттер-иономеры. Для синтеза использовались полиоксиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 6000 и 10000 г/моль, а также 4,4-дифенилметандиизоцианат, N-метилдиэтанолламин (MDEA) и 1,3-пропансульфонат (рис. 1.11). Результаты ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показали, что в полиуретановых иономерах происходит значительное микрофазовое разделение. Было установлено, что термостабильность полиуретановых иономеров за счет введения ионных групп повышается.

В работе [77] были синтезированы сульфоновые полиуретановые Цвиттер-иономеры, содержащие катионы четвертичного аммония (рис. 1.12). Сначала проводили нейтрализацию N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновой кислоты ионами четвертичного аммония, а затем внедряли полученное соединение в структуру полиуретана. Увеличение стерических размеров ионов четвертичного аммония и концентрации ионогенов привело к получению более мягких термопластичных полиуретанов с улучшенными технологическими свойствами. Включение сульфонатных групп позволило уменьшить температуру стеклования твердых сегментов полиуретана, что позволило «размягчить» полимер. Разработанная исследователями технология синтеза полиуретанов позволяет легко регулировать механические свойства полиуретанов за счёт внедрения ионогенных групп.



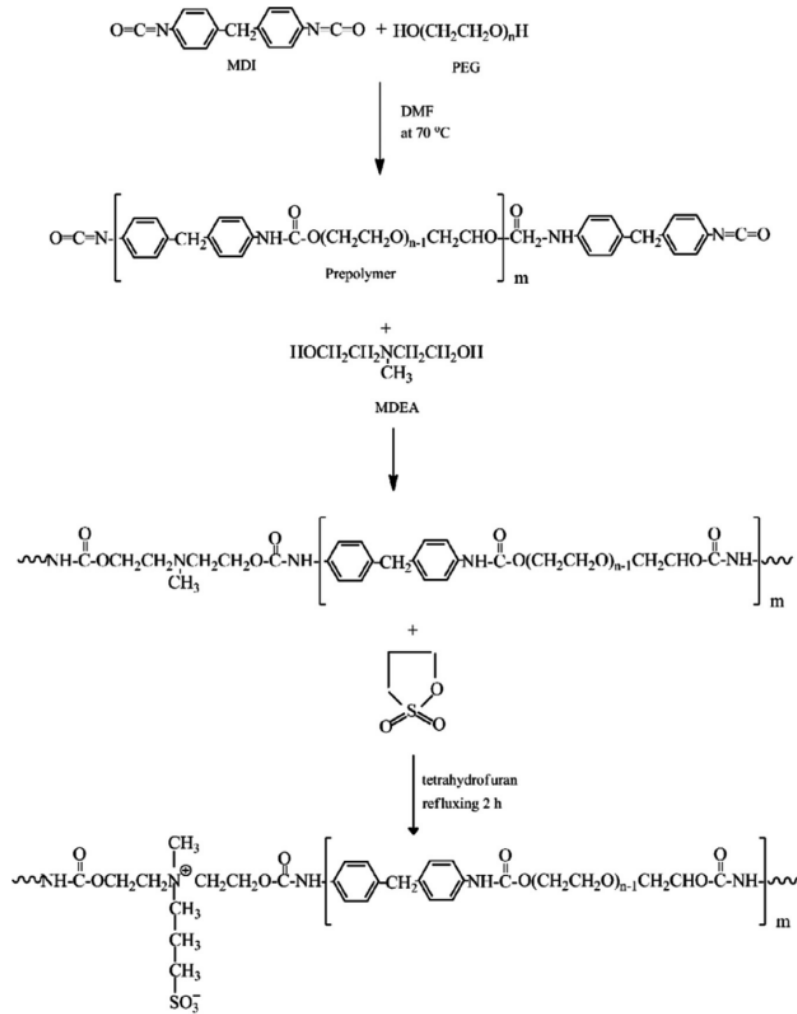


Рисунок 1.11 – Схема синтеза полиуретанового Цвиттер-иономера

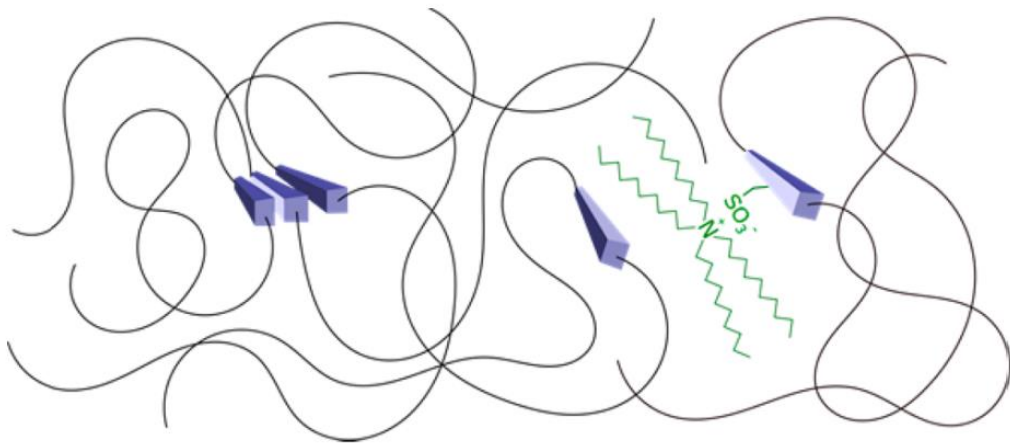


Рисунок 1.12 – Схема пластификации полиуретанового термоэластопласта с использованием сульфонатных групп, связанных с объемными ионами четвертичного аммония

## 1.4 Теоретические основы процесса первапарации

За последние несколько лет первапарация получила широкое признание в химической промышленности как эффективный процесс разделения и регенерации компонентов жидких смесей [78-82]. Певапарация находит широкий спектр областей для своего применения, такие как разделение жидких углеводородов (нефтехимическое применение, разделение смеси спирта с эфиром), удаление летучих органических соединений из воды, удаление воды из глицерина и дегидратация для интенсификации реакции этерификации. Певапарационные мембраны обычно представляют собой плотные мембраны, которые действуют в качестве барьера для обеспечения селективности разделения смесей близких по полярности соединений. Во время процесса первапарационного разделения жидкая питательная смесь транспортируется с помощью насоса и контактирует с активным слоем мембраны. С другой стороны мембраны применяется вакуум для создания более сильной движущей силы. Движущей силой является разница градиента химического потенциала по обе стороны мембраны. А переход жидкости к паровой фазе происходит в мембране. Молекулы диффундируют через мембрану, а затем десорбируются на стороне пермеата. Мембрана частично смачивается раствором, что может привести к набуханию мембраны. На рисунке 1.13 показана схема диффузии молекул через различные типы полимеров [83-89].

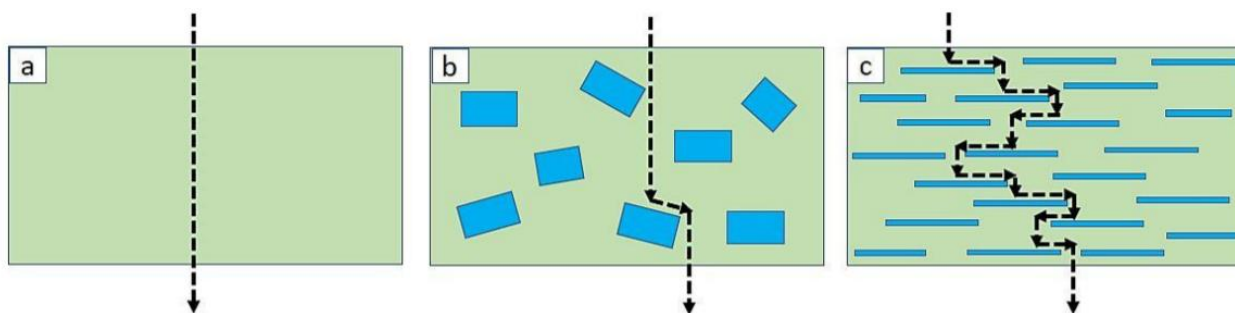


Рисунок 1.13 – Диффузия молекул через полимер (а), полимер с микродобавками (б) и полимерный нанокомпозит(в)

Принцип мембранного транспорта может быть смоделирован двумя способами, известными как модели порового потока и диффузии раствора.

Модель порового потока состоит из трёх этапов: (I) перенос жидкости от входа в пору к границе раздела жидкость – пар, (II) испарение жидкости на границе раздела фаз и (III) перенос паровой фазы от границы раздела фаз к выходу из пор. Эта модель обычно используется для описания переноса массы в пористых мембранах, используемых для ультрафильтрации и микрофильтрации (рис. 1.14 и 1.15a) [88,89].

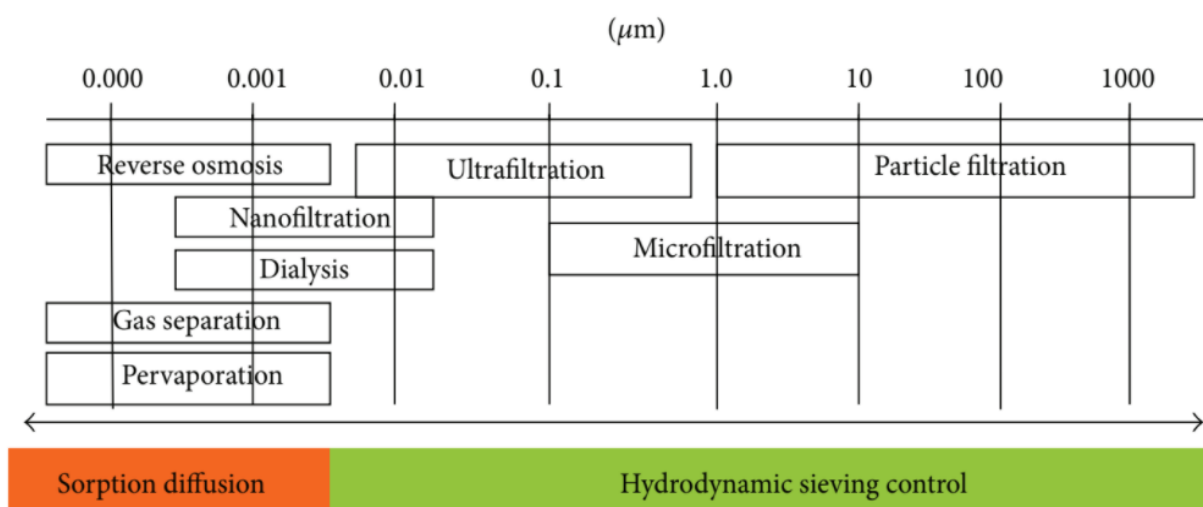


Рисунок 1.14 – Выбор мембраны в зависимости от размера встречающихся частиц

Для первапорации в основном используется модель диффузии раствора, которая также состоит из трех этапов: (I) сорбция молекул пенетранта в жидкости на стороне подачи поверхности мембраны, (II) диффузия молекул пенетранта через мембрану и (III) десорбция пермеата в паровой фазе на обратной поверхности мембраны. Модель диффузии раствора широко применяется для интерпретации механизмов переноса в процессе первапорации, поскольку градиент химического потенциала внутри мембраны выражается градиентом концентрации. Обычно предполагается, что

термодинамическое равновесие достигается на границе раздела мембраны и питательной жидкости [89].

Первапорационные мембраны являются непористыми и широко используются для разделения жидких смесей. Принцип первапорационных мембран основан на сродстве разделяемого вещества к мембранным материалам, и, следовательно, молекула, имеющая более высокое сродство, поглощается и диффундирует через мембрану, в то время как мембрана удерживает молекулы, имеющие низкое сродство (рис. 1.15б) [88,89].

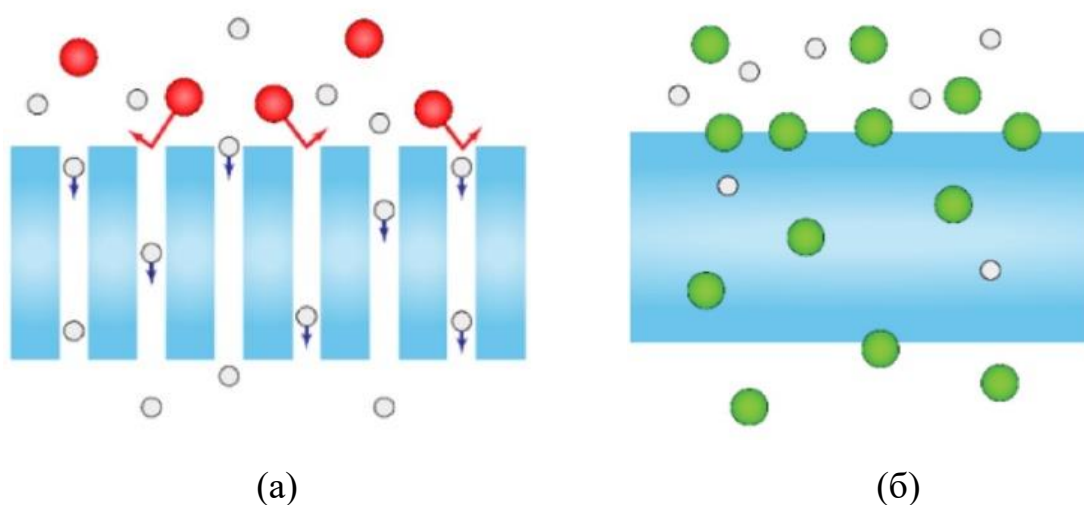


Рисунок 1.15 – Схема диффузии молекул сквозь пористые (а) и непористые (б) мембраны

#### 1.4.1 Факторы, влияющие на первапорационные характеристики мембраны

Производительность и селективность мембраны для обезвоживания зависит от параметров процесса, связанных с условиями тестирования, таких как концентрация разделяемого вещества в сырье, температура сырья, давление паров пермеата, расход сырья, время работы, степень набухания мембраны.

Набухание полимерной мембраны – это явление, возникающее в результате диффузии молекул растворителя в полимерную матрицу, что

приводит к растягиванию полимерной сетки. Поскольку взаимодействия полимер – полимер остаются более сильными, чем взаимодействия полимер – растворитель, растворение полимерной мембраны не происходит. При разделении химических веществ на биологической основе с помощью первапорации, когда жидкая смесь контактирует с мембраной, компоненты обычно вызывают набухание, приводящее к увеличению свободного объема внутри полимерной матрицы. Явление набухания мембраны оказывает воздействие на производительность мембраны, влияя на проницаемость различных компонентов и, следовательно, на селективность разделения. Например, вода может вызвать набухание мембраны во время процессов обезвоживания [90].

При исследовании гибридных мембран цеолитного имидазолатного каркаса-L (ZIF-L) и цеолитового имидазолатного каркаса-8 (ZIF-8) для обезвоживания биоэтанола мембрана испытывала чрезмерное набухание при высоких концентрациях воды, что приводило к увеличению потоков воды и этанола из-за повышения концентрации воды в смеси. Было замечено, что поток этанола резко увеличивается при высоких концентрациях воды в смеси. Этанол чувствителен к расширению расстояния между полимерными цепями, поскольку он имеет больший кинетический диаметр [91].

В результате коэффициент разделения уменьшается с увеличением концентрации воды. Кроме того, проницаемость воды и этанола также увеличивается с увеличением концентрации воды, что приводит к снижению селективности. Эффект пластификации может возникнуть из-за увеличения степени набухания мембраны. Присутствие определенных химических веществ внутри мембраны может изменить механические свойства данного полимера и привести к получению более гибкого материала, следовательно, увеличению проникающей способности разделяемого вещества [92,93]. Концентрация отдельных химических веществ в смеси также может влиять на

эффект пластификации из-за потенциального взаимодействия между конкретными химическими веществами и мембраной [94, 95].

В работе [96] было изучено разделение смеси метанол/метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) с мембраной из триацетата целлюлозы с целью достижения концентрации эфира выше азеотропной точки. Во время первапорационного разделения смеси метанол – МТБЭ (концентрация метанола в питании 13.04, 19.41 и 37.52 мас.%), эффект пластификации усиливался при увеличении концентрации метанола в смеси, что приводит к усилению проникновения МТБЭ за счет большего свободного объема. На стороне подачи происходит значительный фазовый переход полимера от стеклообразного к высокоэластическому. В результате эффект пластификации полимера становится значительным из-за чрезмерного набухания мембраны, что резко увеличивает расстояние между полимерными цепями. Этот эффект облегчает проникновение МТБЭ через мембрану [97]. Таким образом, эффект пластификации оказывает негативное влияние на эффективность первапорационной мембраны как с точки зрения селективности, так и с точки зрения коэффициента первапорационного разделения.

Движущая сила процесса первапорации так же зависит от разности парциальных давлений паров [98-105]. В работе [106] авторы обнаружили, что при увеличении давления пара в пермеате (т.е. уменьшении вакуума) с 266 до 5320 Па поток снизился почти на 90% (с 3 кг/м<sup>2</sup>·ч до 0,3 кг/м<sup>2</sup>·ч). В работе [107] было так же обнаружено, что при увеличении градиента давления пара с 2 кПа примерно до 12 кПа поток мембраны из триацетата целлюлозы увеличивается примерно с 0,19 кг/м<sup>2</sup>·ч до 0,5 кг/м<sup>2</sup>·ч, а расход полиэфирной мембраны увеличивается с 0,4 кг/м<sup>2</sup>·ч до кг/м<sup>2</sup>·ч. Давление паров чистого растворителя зависит от температуры в соответствии с уравнением Антуана [108]. Для идеального раствора давление паров раствора нелетучего растворенного вещества равно давлению паров чистого растворителя при определенной температуре, умноженному на его молярную долю в

соответствии с законом Рауля [109]. Для реальной ситуации давление пара может быть рассчитано по произведению давления пара на чистый растворитель и его активность [110]. Следовательно, изменение как температуры подачи, так и активности растворителя может влиять на давление паров. Кроме того, изменение общего давления подачи оказывает незначительное влияние на давление паров сырья. Если давление подачи  $P_f$  увеличивается до 8 МПа, в то время как  $P_p$  остается постоянным, то  $C_{ip(m)}$  уменьшается только до 97%. И, согласно проведенным в работах [111,112] исследованиям, этого небольшого изменения  $C_{ip(m)}$  недостаточно, чтобы привести к резкому увеличению потока.

Экспоненциальное увеличение потока воды обычно наблюдается при повышении температуры подачи, о чем сообщалось в нескольких исследованиях [106, 100, 113]. Компания Duke сообщила о почти линейном увеличении потока в зависимости от температуры при использовании мембраны ZSM 5 [114].

Существует несколько факторов, которые способствуют увеличению потока воды, наблюдаемому при повышении температуры подачи. Во-первых, по мере повышения температуры сырья давление пара на стороне сырья также увеличивается экспоненциально, в то время как давление пара на стороне пермеата остается относительно постоянным. Это увеличение давления пара обеспечивает повышенную движущую силу, что приводит к улучшению потока воды через мембрану [105, 106]. Во-вторых, более высокие температуры могут повысить диффузионную способность молекул, облегчая проникновение воды через мембрану. Это явление было подтверждено экспериментальными исследованиями, которые показывают, что коэффициент диффузии воды может увеличиться в четыре раза при повышении температуры подачи с 20 °С до 65 °С [106]. В-третьих, более высокие температуры играют роль в увеличении частоты и амплитуды. Тепловое движение полимерных цепей может расширять свободные

пространства в полимере [115]. Согласно теории свободного объема, большие свободные пространства делают транспортировку воды более эффективной. Следует отметить, что в первапорационных процессах происходит тепловая поляризация наряду с передачей тепла от фазы подачи к фазе пермеата через мембрану, что широко наблюдается в молекулярной динамике.

В первапорационных процессах тепловой пограничный слой образуется за счет теплопроводности и передачи скрытого тепла за счет испарения воды [98]. Из-за такой теплопередачи температуры на границе раздела между мембраной и сырьем ниже, чем в основной массе, в то время как температуры на границе раздела между мембраной и пермеатом выше, что снижает давление пара и расход. В работе [107] наблюдали заметное увеличение потока (более чем на порядок), когда создавали турбулентность на границе раздела фаз с помощью прокладок или увеличивая скорость потока газа, для уменьшения пограничного слоя.

Увеличение скорости подачи обычно приводит к значительному увеличению потока воды. Это может быть связано, прежде всего, с уменьшением концентрационной поляризации и температурной поляризации на мембране. Концентрационная поляризация возникает, когда концентрация соли на поверхности мембраны выше, чем в объемном растворе. Когда поляризация концентрации сведена к минимуму, концентрации воды вблизи границы раздела мембрана/сырье становятся ближе к концентрациям в объеме. В этих условиях на поверхность мембраны может впитываться больше воды, что приводит к увеличению потока воды. Кроме того, уменьшение концентрационной поляризации также приводит к уменьшению сопротивления переносу в пограничном слое жидкости, что, в свою очередь, приводит к увеличению потока воды. Однако, увеличение расхода в режиме ламинарного потока, которое происходит, когда число Рейнольдса составляет менее 2000, оказывает минимальное влияние на поток воды, поскольку оно оказывает незначительное влияние на турбулентность и гидродинамику в



подающем потоке. Например, авторы [106] в своем исследовании обнаружили, что поток воды через гибридную органо-неорганическую мембрану остается постоянным и составляет приблизительно  $2,5$  ( $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) в диапазоне скоростей подачи от  $1,8$  до  $9$  л/ч, что находится в пределах режима ламинарного течения.

В первапорационных системах, где градиент давления образуется за счёт нагнетания инертным газом скорость инертного воздуха является важным параметром. Было замечено, что при более низких скоростях инертного газа поток воды увеличивается с увеличением скорости газа. Однако по мере того, как скорость продолжает увеличиваться, поток становится независимым от скорости при определенном значении, которое варьируется в зависимости от конкретной системы.

Согласно исследованиям [116,117] при низких скоростях ниже  $2$  м/с высокая концентрация водяного пара в пограничном слое на нисходящей стороне системы обеспечивает сопротивление переносу водяного пара через воздушный поток. Это сопротивление может быть уменьшено за счет увеличения скорости газа, что затем может привести к увеличению потока. Когда скорость водяного пара достигает  $2$  м/с или более, давление в слое водяного пара вблизи поверхности мембраны аналогично давлению в остальном потоке воздуха. Сопротивление воздушному потоку становится пренебрежимо малым по сравнению с сопротивлением переносу воды через мембрану. Кроме того, увеличение скорости продувочного газа может снизить концентрацию и температуру водяного пара с противоположной стороны мембраны, что приведёт к увеличению потока на порядок.

Как правило, поток воды уменьшается со временем работы, что может быть связано с гидратацией ионов в растворе и на поверхности мембраны. Это препятствует прохождению молекул воды, что приводит к уменьшению потока. Со временем воздействие загрязнения на мембрану может стать значительным. Из-за отложения солей каналы для транспортировки воды

становятся более узкими и их невозможно пересечь, что приводит к уменьшению потока [113].

Авторы в своей работе [118] наблюдали, что расход воды оставался стабильным в течение 50-ти дней эксплуатации мембраны. В начале испытания наблюдалось небольшое снижение расхода из-за накопления воды на стороне пермеата. Однако через 10 дней был достигнут устойчивый поток. Как и ожидалось, загрязнение мембраны со временем увеличивалось. Однако поток оставался стабильным, и, по-видимому, загрязненная мембрана на него не влияла. Они объяснили это тем фактом, что в этих экспериментах система была закрытой, поэтому подвод тепла к мембране оставался постоянным. Уменьшение расхода воды, которое может быть вызвано загрязнением, привело к уменьшению потерь тепла за счет испарения. Это автоматически привело к повышению температуры подачи. Как следствие, повышенная температура подачи привела к увеличению скорости испарения, примерно до того же уровня, что и до загрязнения мембраны.

### **1.5 Полимерные мембраны для первапорационного разделения органических смесей**

Полимеры являются привлекательными материалами в мембранной промышленности благодаря их разнообразию, низкой стоимости, простоте производства, легкости масштабного перехода, высокой механической прочности и способности регулировать массотранспортные свойства. За последние десятилетия были разработаны мембраны из нескольких сотен видов полимерных материалов. Однако полимерные мембраны ограничены их низкой устойчивостью к загрязнению, плохой химической и термической стабильностью и, в частности, проблемой поддержания баланса между производительностью и селективностью [119-121].

Как было показано выше, принцип действия полимерных мембран в процессах первапорации в основном основан на избирательном поглощении полимерами компонентов жидких смесей и диффузии этих компонентов через свободные пространства в полимере. Как правило, сродство полимеров к отделяемому веществу является основным критерием выбора подходящей полимерной мембраны для первапорации. Размер пустот в полимере также играет роль в определении способности молекул проникать через мембрану. Малые по размерам молекулы, такие как вода, с большей вероятностью проникают через эти промежутки по сравнению с более крупными молекулами, такими как органические вещества. В зависимости от природы полимера (гидрофобные или гидрофильные) полимеры могут быть использованы для создания мембраны, которая избирательно поглощает воду, а не органические соединения, или наоборот. Существует широкий спектр гидрофильных полимеров, которые могут быть использованы в качестве основы для первапорационных мембран. К ним относятся поливиниловый спирт (ПВС), полиэлектролитные комплексы (ПЭК) и полиамиды (ПА). И напротив, гидрофобных мембран, используемых в первапорационных процессах не так много [122].

### **1.5.1 Гидрофильные полимерные мембраны**

Гидрофильные полимерные мембраны используют для избирательного удаления воды из органических растворителей. Гидрофильная природа этих мембран способствует лучшей сорбции воды в сравнении с органическим компонентом, а диффузия воды через мембрану происходит быстрее, чем органического растворителя, из-за большего размера молекулы.

Одним из первых коммерческих примеров гидрофильных первапорационных мембран является поливиниловый спирт (ПВС), который остается золотым стандартом для этого типа материалов при обезвоживании

растворителей. Гидрофильность ПВС обусловлена присутствием в его структуре гидроксильных групп и его полукристаллической природой [123].

Несмотря на превосходную проницаемость ПВС для воды, производительность мембраны относительно невелика, обычно менее 300 г/м<sup>2</sup>·ч. Это связано с тем, что высокие гидрофильные свойства ПВС, приводят к чрезмерному набуханию мембраны в воде, что делает мембрану менее проницаемой для органических растворителей. С другой стороны, набухание ПВС в воде может быть уменьшено различными методами сшивания, но это обстоятельство приводит к уменьшению производительности мембраны [120]. Уменьшить набухание мембраны, получаемой с использованием ПВС, можно путём смешивания ПВС с другими гидрофильными полимерами, размеры макромолекул которых отличаются от размеров молекул ПВС, такими как хитозан или альгинат натрия [124, 125]. Исследования показали, что сшивка ПВС с другими полимерами увеличивает производительность мембраны. Вместе с тем, поиск баланса между производительностью и селективностью для мембран на основе ПВС остаётся сложной задачей.

ПВС мембраны помимо первапорационного обезвоживания могут быть использованы и в каталитических реакциях, где есть необходимость удаления воды (например, этерификация). В работе [126] в ПВС мембрану был внедрён катализатор для интенсификации процесса и увеличения конверсии (рис. 1.16). Реакция происходит с помощью катализатора, внедренного в мембрану, в то время как образующаяся вода удаляется из системы методом первапорации. Таким образом, потенциал применения мембран, получаемых с использованием ПВС, может быть расширен от процессов разделения до интенсификации процессов.

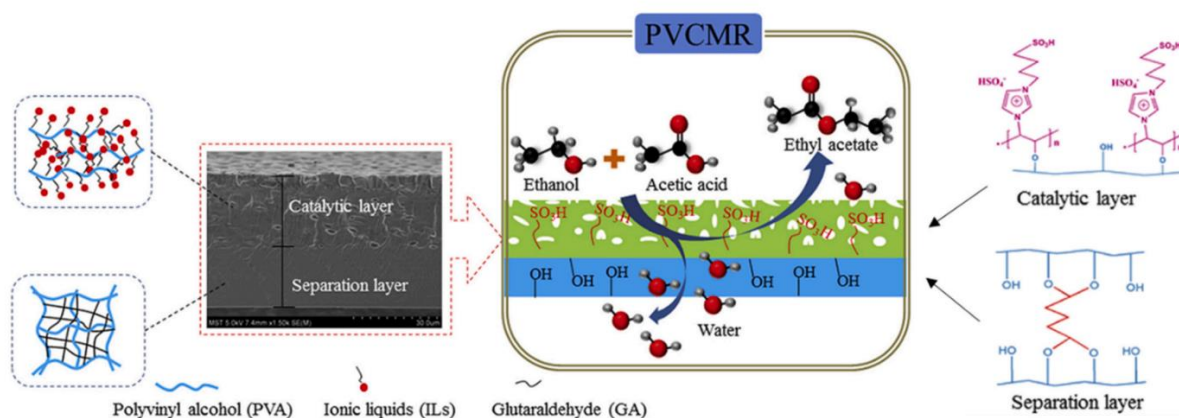


Рисунок 1.16 – Схема работы каталитической мембраны на основе ПВС

Полиэлектролиты представляют собой большую группу гидрофильных полимеров, которые используются для изготовления мембран для первапорационной дегидратации. Когда противоположно заряженные полимерные цепи вступают в контакт друг с другом на границе раздела или в растворе, они образуют полиэлектролитные комплексы (ПЭК). В результате были разработаны два основных типа мембран на основе ПЭК. Это многослойные мембраны, которые изготавливаются путем сборки полиэлектролитных слоев один за другим с использованием послойного метода, и гомогенные мембраны, которые изготавливаются растворным методом [127]. Послойный метод позволяет точно контролировать толщину мембраны на молекулярном уровне. Это достигается нанесением очень разбавленного раствора полиэлектролита на каждый слой, что позволяет создавать ультратонкие мембраны, способные достигать высокой скорости проникновения. С другой стороны, структура полиэлектролитного комплексов рыхлая, что затрудняет нанесение слоя ПЭК без дефектов на пористую подложку. Это приводит к относительно низкой селективности многослойных мембран на основе ПЭК при первапорационной дегидратации. Коэффициент разделения воды и этанола в основном составляет менее 1000.

Полиамидные мембраны, которые обычно получают путем межфазной полимеризации с использованием ацилхлорида в органической фазе и амином

в водной фазе на поверхности пористой подложки, являются доминирующими коммерческими продуктами для процессов нанофильтрации и обратного осмоса.

В работах [128,129] изучено применение мембран, полученных межфазной полимеризацией с использованием триэтилентетрамина и триметилпропана для первапорационного обезвоживания органических растворителей. Полимерная мембрана показала производительность 1151 г/м<sup>2</sup>·ч и коэффициент разделения 1491 при обезвоживании 90% смеси этанол – вода при температуре 25 °С. [130]. Благодаря высокой термической, химической и механической стабильности такие мембраны являются перспективными материалами для первапорации.

### **1.5.2 Гидрофобные полимерные мембраны**

Гидрофобные полимерные мембраны, преимущественно сорбируют органические вещества и используются для селективного удаления органических соединений из водных растворов с использованием процесса первапорации. В отличие от мембран, используемых для обезвоживания, гидрофобные мембраны (иногда также известные как органофильные мембраны) полагаются только на свою сорбционную селективность, а не на диффузионную селективность, чтобы достичь избирательной проницаемости органических молекул через мембрану по отношению к воде. Это связано с тем, что коэффициент диффузии органических веществ по отношению к их молекулярному размеру ниже, чем коэффициент диффузии воды. Следовательно, термодинамическая сорбция веществ внутри мембраны имеет решающее значение при выявлении и разработке новых гидрофобных мембранных материалов, на что указывают параметры растворимости этих веществ. Как правило, чем ближе параметр растворимости вещества к параметру данного мембранного материала, тем сильнее сродство между

мембраной и этим веществом. Параметры растворимости для малых молекул могут быть рассчитаны с учетом водородных связей и полярности [131].

Одним из важнейших полимеров для изготовления гидрофобных мембран является полидиметилсилоксан (ПДМС). Мембраны ПДМС обладают отличными характеристиками разделения при извлечении органических веществ из водных растворов, а также другими преимуществами с точки зрения гидрофобности, технологичности и стабильности [147]. В зависимости от конечных групп ПДМС существует два основных типа коммерчески доступных мембран: ПДМС с гидроксильным концом и ПДМС с виниловым концом. ПДМС с гидроксильными концами часто сшиваются с использованием тетраэтоксисилана посредством реакции конденсации, создавая трехмерную сетчатую структуру. ПДМС с винильными концами реагируют с гидросилилсодержащим сшивающим веществом посредством реакций присоединения, в результате чего образуется линейная структура.

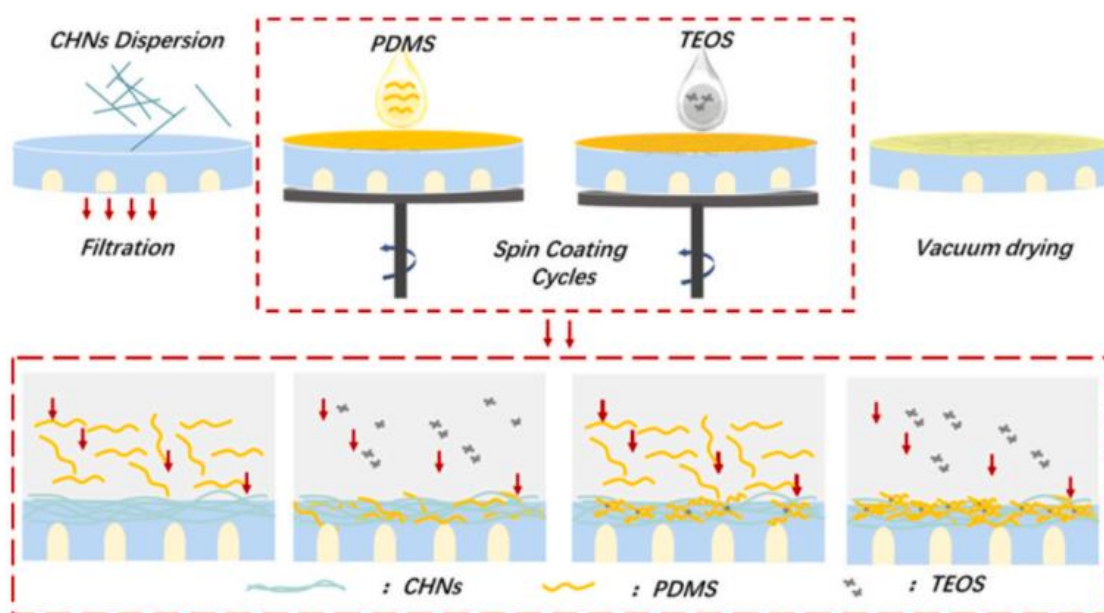


Рисунок 1.17 – Схема синтеза гидрофобной ПДМС мембраны

В работе [132] была синтезирована не имеющая дефектов полидиметилсилоксановая мембрана толщиной 200 нм. Технология её

изготовления состояла в нанесении чередующихся слоев ПДМС и сшивающего агента на подложку с нановолокнами гидроксида меди (рис. 1.17). Полученная полидиметилсилоксановая мембрана показала производительность 6,18 г/м<sup>2</sup>·ч при коэффициенте разделения 31 для 1% раствора *n*-бутанола в воде при 60 °С.

### **1.5.3 Полиуретановые первапорационные мембраны для разделения смеси изопропанол – вода**

Первапорационное разделение с использованием полимерных мембран является перспективным в процессах дегидратации изопропанола (ИПС). Известно, что традиционно используемые для этих целей методы дистилляции имеют высокие энергозатраты и имеют ограничения при разделении азеотропных смесей. Использование традиционных методов разделения в этом случае экономически нецелесообразно и приводит к загрязнению окружающей среды [133-135].

Изопропанол широко используется в современной полупроводниковой и микроэлектронной промышленности в качестве растворителя и чистящего средства, экстракции и очистки природных продуктов, модификатора процессов полимеризации, антиобледеителя и консерванта, а также в качестве аэрозольного растворителя в медицине. Спрос на ИПС растет с каждым годом, что способствует росту цен на чистое вещество. Кроме того, отходы ИПС чрезвычайно вредны для окружающей среды и требуют высоких затрат на утилизацию. Поэтому восстановление и повторное использование ИПС важно, как с экономической, так и с экологической точек зрения. Основной проблемой при отделении ИПС от сточных вод является образование азеотропной смеси, которая состоит из 87,4 мас.% ИПС и 12,6 мас.% воды [133-135].



В связи с существующими недостатками современных полимерных мембран большой научный интерес на сегодняшний день вызывает исследование первапорационных характеристик полиуретановых иономеров (ПУИ), ионогенные группы которых могут образовывать высокоэффективные проводящие каналы для транспорта молекул воды. На селективность и производительность ПУ мембран влияет химическая и физическая структура мембранных материалов, в частности соотношение между мягкими и жёсткими сегментами и степень сшивки [136, 137].

Первапорационные характеристики ПУ мембран для разделения смесей изопропанол – вода были подробно изучены в работах [136-139]. Однако полиуретановые иомеры практически не были изучены в качестве первапорационных мембранных материалов.

В работе [136] было исследовано влияние соотношения  $[NCO]:[OH]$  на производительность и селективность полиуретановых мембран при первапорационном разделении смесей изопропанол – вода и этанол – вода. Полиуретановые мембраны толщиной 90–100 мкм были получены в две стадии. Сначала проводили взаимодействие олигобутандиендиола с 4,4-дициклогексилметандиизоцианатом. Затем, при достижении теоретически рассчитанного содержания NCO групп полимерную цепь удлиняли 1,4-бутандиолом. Авторами было показано влияние соотношения  $[NCO]:[OH]$  на транспортные свойства ПУ мембран. Так, наилучшие первапорационные характеристики при обезвоживании изопропанола (10 масс.% воды) были достигнуты при  $[NCO]:[OH]=1,5$  и температуре 30 °С (320 г/м<sup>2</sup>·ч), селективность - 180).

Эпоксидирование является эффективным методом модификации поверхности полиуретановых плёночных материалов с целью увеличения их первапорационных характеристик и оптимизации механических свойств. В работе [137] так же проведена модификация полиуретанов путем погружения необработанных ПУ-мембран в смесь муравьиной кислоты и пероксида

водорода с мольным соотношением 1:1. Полиуретановые мембраны толщиной 90 мкм на основе олигобутандиендиола, 4,4-дициклогексилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола были синтезированы с использованием того же двухстадийного метода. Авторы показали, что увеличение времени эпоксидирования ПУ мембран приводит к улучшению эксплуатационных характеристик при первапорационной дегидратации изопропанола. По-видимому, образование эпоксидных и эфирных групп на поверхности мембраны увеличивает сродство изопропанола к мембране, что находит отражение в разделительных свойствах эпоксидированных полиуретановых мембран. Так, наилучшие первапорационные характеристики при обезвоживании изопропанола (10 мас.% воды) были достигнуты при температуре 25 °С (поток 1583 г/м<sup>2</sup>·ч, селективность 4.67).

Наиболее часто в процессах первапорации используются гидрофильные полиуретаны, однако их применение ограничено чрезмерным набуханием, что приводит к ухудшению механических свойств и разделительных характеристик. В работе [138] авторы предложили увеличить стойкость полиуретановой мембраны к растворителям и первапорационные характеристики за счёт пространственной сшивки с полиметилметакрилатом. В этой работе полиуретановые мембраны толщиной от 90–100 мкм синтезировали с использованием олигобутандиендиола, 4,4-дициклогексилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола по описанной ранее методике. Сшивку проводили с использованием полиметилметакрилата при мольном соотношении [олигобутандиендиол]: [полиметилметакрилат] = 2.0, 1.5, 1.0, 1.5, 0.8, и 0.6, которые были обозначены как ИПН1 - ИПН5 соответственно. Эксперименты показали, что наилучшую производительность (365 г/м<sup>2</sup>·ч) и селективность (212) в сравнении со стандартным ПУ при первапорационном разделении изопропанола (10 мас.% воды) при рабочей температуре 30 °С показал состав ИПН3. Данный факт объясняется тем, что сшивание ПУ полиметилметакрилатом приводит к увеличению

межмолекулярного пространства и соответственно к увеличению транспортных характеристик.

В работе [139] на основе ПЭГ с различной молекулярной массой и ТДИ разработана эффективная полиуретановая мембрана для разделения смесей метанол – вода, этанол – вода и изопропанол – вода. Авторами было показано, что на селективность и производительность полиуретановых мембран, значительное влияние оказывает молекулярная масса ПЭГ. Показано, что полиуретановая мембрана на основе ПЭГ-4000 обладает хорошим потенциалом разделения смеси изопропанол – вода (20 мас.% воды) при температуре 30 °С, демонстрируя производительность 730 г/м<sup>2</sup>·ч, а селективность 13.

Основными недостатками существующих полиуретановых мембран является трудность соблюдения баланса между производительностью и селективностью, а также не высокая химическая и механическая стабильность. Эти параметры могут быть существенно улучшены за счёт получения полиуретанов иономерной природы.

## 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, реализуемым с использованием ректификационных колонн, которые ведут к удорожанию 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 капиталозатратах. 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,

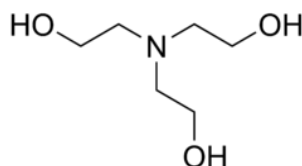
плотность упаковки, структура полимера, свободный объем, сегментальная подвижность, температура стеклования, природа и количество функциональных групп и степень сшивки. Эффективность первапорационных мембран зависит также от степени их набухания, влияющего на массоперенос в условиях химических градиентов. 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 первапорационных мембран и их адаптации к разделяемым смесям.

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

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика исходных веществ

#### 1. Триэтаноламин (ТЭА)



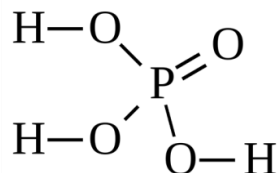
ТУ 2423-168-00203335-2007, ММ = 149,20 г/моль,  $T_{пл} = 21,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 277-279 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Бесцветная жидкость.

#### 2. Полиоксипропиленгликоль (ППГ)



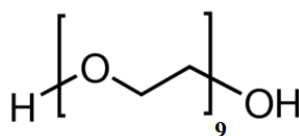
Вязкая жидкость, не имеющая цвета, ММ = 400, 1000, 2000 г/моль, плотность составляет 1,002 – 1,025 г/см<sup>3</sup> Температура возгорания: 355 °С

#### 3. Орто-фосфорная кислота (ОФК)



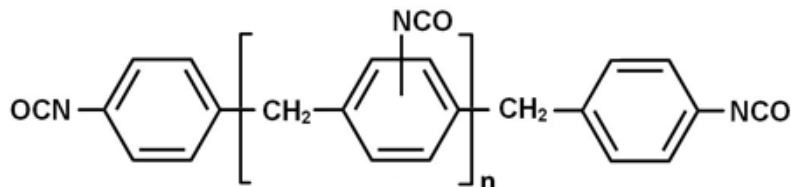
Бесцветная сиропообразная жидкость без запаха,  $T_{пл} = 42,35 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 158 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

#### 4. Полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ-400)



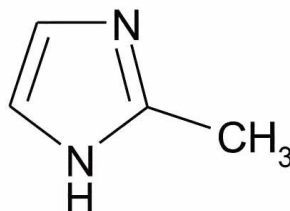
ММ = 400 г/моль. Число оксиэтиленовых звеньев составляет 9. Светлая или желтоватая жидкость со слабым характерным запахом, ТУ 6-14-714-79. Производства ПАО «Нижнекамскнефтехим».

#### 5. Полиизоцианат Wannate PM-200 (ПИЦ)



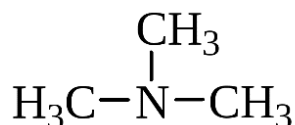
ТУ 113-03-38-106-90. ПИЦ – смесь изомеров дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большой молекулярной массы; содержание NCO-групп составляет 30 мас.%. Темная жидкость со специфическим запахом. Компонент в приготовлении пенобетонов, изоляции, ПУ лаков, антикоррозионных покрытий.

#### 6. 2-метилимидазол



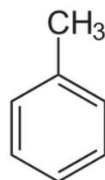
Слегка жёлтое твёрдое вещество. ММ = 82,10 г/моль,  $T_{пл} = 46^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 263^{\circ}\text{C}$ .

#### 7. Триэтиламин (ТЭЛА)



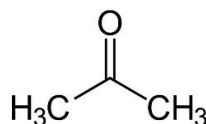
Представляет собой подвижную бесцветную жидкость, напоминающий аммиачный запах.  $M_{\text{м}}=101,19$  г/моль,  $T_{\text{пл}}=114,8$  °С,  $T_{\text{кип}}=89,5$  °С,  $T_{\text{самовоспл.}}=240$  °С.

## 8. Толуол



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

## 9. Ацетон



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

## 2.2 Синтез исходных веществ

### 2.2.1 Подготовка исходных веществ

Гликоли подвергали предварительному обезвоживанию при  $T=80$  °С и остаточном давлении 0,7 кПа.

*Орто*-фосфорная кислота использовалась в виде 85% процентного водного раствора.

Другие использованные реагенты подвергались очистке и сушке по общепринятым методикам.



### 2.2.2 Синтез аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты на основе триэтаноламина

Для синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) использовали следующие компоненты: триэтаноламин, *орто*-фосфорная кислота и полиоксипропиленгликоль-400/1000/2000 при мольных соотношениях  $[ТЭА]:[H_3PO_4]:[ППГ-400/1000/2000/ПЭГ-400] = 1:(2-9):(6-20)$  (АЭФК-(2-9)-ППГ-400/1000/2000/ПЭГ-400). Синтез вели в одну стадию. Рассчитанное количество *орто*-фосфорной кислоты и полиоксипропиленгликоля помещали в круглодонную колбу. В течение двух часов отгоняли воду, изначально содержащуюся в 85%-ном растворе *орто*-фосфорной кислоты, при постоянном перемешивании, температуре 80 °С и вакуумировании при остаточном давлении (0,2–2,0 мм рт. ст.). Затем в данную систему добавляли триэтаноламин и при остаточном давлении (0,2–2,0 мм рт. ст.) в течение 1 часа проводили каталитическую реакцию этерификации ОФК температуре 80 °С. По окончании синтеза АЭФК-ППГ-400/1000/2000/ПЭГ-400 выливали в емкость с притертой крышкой.

### 2.2.3 Синтез эфиров *орто*-фосфорной кислоты на основе триэтиламина

Для синтеза эфиров *орто*-фосфорной кислоты (ЭФК) использовали следующие компоненты: триэтиламин, *орто*-фосфорная кислота и полиоксипропиленгликоль-1000 при мольных соотношениях  $[ТЭЛА]:[H_3PO_4]:[ППГ-1000] = 1:(2-9):6$  (ЭФК-(2-9)). В течение двух часов отгоняли воду, изначально содержащуюся в 85%-ном растворе *орто*-фосфорной кислоты, при постоянном перемешивании, температуре 80 °С и вакуумировании при остаточном давлении (0,2–2,0 мм рт. ст.). Затем в данную систему добавляли триэтиламин и при остаточном давлении (0,2–2,0 мм рт.

ст.) в течение 1 часа проводили синтез ЭФК-(2–9) при температуре 80 °С. По окончании синтеза ЭФК-(2–9) выливали в емкость с притертой крышкой.

#### **2.2.4 Синтез аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты с 2-метилимидазолом**

Для синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) с 2-метилимидазолом использовали следующие компоненты: триэтаноламин, *орто*-фосфорная кислота, полиоксипропиленгликоль-1000 и 2-метилимидазол при мольных соотношениях [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ-1000]=1:6:6 (АЭФК-6). Синтез проводили в две стадии.

Первая стадия. В течение двух часов отгоняли воду, изначально содержащуюся в 85%-ном растворе *орто*-фосфорной кислоты, при постоянном перемешивании, температуре 80 °С и вакуумировании при остаточном давлении (0,2-2,0 мм рт. ст.). Затем в данную систему добавляли триэтаноламин и при остаточном давлении (0,2-2,0 мм рт. ст.) в течение 1 часа проводили каталитическую реакцию этерификации ОФК. Вторая стадия. В имеющуюся колбу добавляли 2-метилимидазол в эквимольном соотношении 0,1 – 1 моль относительно триэтанолamina. Температура синтеза 80 °С при остаточном давлении (0,2-2,0 мм рт. ст.) в течении двух часов.

#### **2.2.5 Получение полимерных материалов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты и эфиров *орто*-фосфорной кислоты**

Рассчитанное количество синтезированного АЭФК-ППГ-1000/АЭФК-400 смешивали с полиизоцианатом (ПИЦ) в соотношении 1 мас.ч. : 0,98 мас.ч., что соответствует 2 г АЭФК-ППГ-1000/АЭФК-ПЭГ-400 и 1,8 г ПИЦ. В полученную систему добавляли толуол для получения раствора с определённым С.О. Реакция проводилась в растворе, и полученная система

отливалась на заранее подготовленные стеклянные, металлические поверхности или чашку Петри. Полученное полимерное покрытие отверждалось при 22-25 °С. Получение полиуретановых плёнок из расплава (С.О.=100 мас.%) осуществляли путем смешивания АЭФК-6-ППГ-1000 и ПИЦ в соотношении 1 мас.ч. : 0,98 мас.ч. и последующим нанесением полиуретановой композиции на гладкую инертную поверхность (стекло, сталь). Распределение полиуретановой композиции по поверхности подложки проводили с использованием стеклянной палочки. Полученное полимерное покрытие отверждалось при 22-25 °С.

## **2.2.6 Изготовление экспериментальных полиуретановых первапорационных мембран**

Композитные первапорационные мембраны изготавливались с использованием в качестве подложки ультрафильтрационной мембраны, представляющей собой фторопласт УФФК с размером пор 50 нм и толщиной 90 мкм (производства Владипор, Россия).

Селективный полиуретановый слой наносили на ультрафильтрационную мембрану с использованием цилиндрического аппликатора КАУ 1 (производство Константа, Санкт-Петербург, Россия). Толщина наносимого селективного слоя поддерживалась на заданном уровне с использованием направляющих, закрепленных по краям подложки. Заданная толщина селективного слоя поддерживалась постоянной благодаря перемещению по поверхности аппликатора. Отверждение селективного слоя композитной мембраны проводили при комнатной температуре в течение 24 ч

## **2.3 Методы исследования**

### **2.3.1 Ядерно-магнитный резонанс**

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР получали на спектрометре Bruker Avance II 500 (500,13 МГц для  $^1\text{H}$ ) с использованием прямой зондовой головки BBO (BB-1H-2D). Пробы содержали около 200 мкл исследуемой смеси и 400 мкл стандартного дейтерированного хлороформа в 5-мм пробирках ЯМР. Спектры записывали при 30 °С. Шкала химического сдвига протона привязана к остаточному сигналу растворителя. Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР тех же образцов были получены на спектрометре Bruker Avance II 500 (202,46 МГц для  $^{31}\text{P}$ ) с использованием зондовой головки BBO (BB-1H-2D).

### 2.3.2 Инфракрасная спектроскопия

ИК-Фурье-спектры продуктов записывали на Фурье-спектрометре InfraLUM FT 08 (Lumex, Санкт-Петербург, Россия) с использованием метода спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Спектральное разрешение составляло  $4\text{ см}^{-1}$ , количество сканирований – 32.

### 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  $173^\circ$ . Эксперименты проводились при 25 °С в одноразовых пластиковых кюветах с длиной оптического пути 1 см. В качестве растворителя использовали деионизированную воду и ацетон. 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 и плотности

Динамическую вязкость образцов определяли при температуре 20 °С при атмосферном давлении на вискозиметре Штабингера SVM 3000 (Anton Paar, Австрия) с погрешностью 0,00005 мПа·с. При этом плотность образцов определялась с погрешностью 0,0005 г/см<sup>3</sup>.

### 2.3.5 Измерения поверхностного натяжения

Для определения поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) использовали метод подсчета капель. В основу расчетов положен закон, согласно которому вес капли, отрывающейся от пипетки, пропорционален поверхностному натяжению жидкости и радиусу пипетки ( $R$ ):  $m = 2\pi \cdot R \cdot \sigma / g$ , где  $g$  – ускорение свободного падения;  $m$  — масса капли исследуемой жидкости.

### 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 °С и 40 °С. 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 м<sup>2</sup>.

Во время всех измерений воздух, окружающий мембраны, имел постоянную температуру и относительную влажность 70%. Толщина образцов для всех измерений составляла  $120 \pm 10$  микрон. Каждое конечное значение составляет среднее из трех измерений, выражающихся в  $\text{г/м}^2$ , 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 (В) 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 односторонней выдержки в воде (г);

$m_3$  – масса образца после заданной выдержки в воде (г).

Результат округляют до 0,1 %.

### 2.3.8 Определение содержания ортофосфорной кислоты титрованием

Массовую долю *орто*-фосфорной кислоты определяли титрованием стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

### 2.3.9 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 в минуту в статическом режиме при нагрузке в 2 Н.

### 2.3.10 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 ( $E'$ ).

### 2.3.11 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.

### **2.3.12 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  $20 \pm 2$  °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**

Экспериментальные исследования проводились для смеси изопропанол – вода при концентрации 85 мас.% изопропанола и 15 мас.% воды в модельной смеси при температуре 60 °С / 40 °С и глубине вакуума 20 мм рт.ст. Модельную смесь изопропанол – вода готовили из деминерализованной воды (удельная проводимость 5 С/см), полученной на установке Osmodemi 12 (ERREDUE S.P.A, Ливорно, Италия) и обезвоженного изопропанола с содержанием основного компонента 99,8 мас.%. Схема экспериментальной установки первапорации, используемой для исследования характеристик разделения полимерных мембран, показана на рис. 2.1.

Установка состоит из двух основных частей — сырьевой и вакуумной (пермеатной). В сырьевой части с помощью насоса через линии 1 и 2 (номера линий заключены в круг) сырье циркулирует между резервуаром для сырья и мембранной ячейкой. Давление в сырье близко к атмосферному. Тепловой кабель закреплен на стенке резервуара с сырьем для поддержания заданной температуры эксперимента. В ячейке для мембран сырье движется по спирали вдоль поверхности мембраны со скоростью более 2 м/с; это позволяет уменьшить концентрационную поляризацию. Вакуум под мембраной



создается с помощью вакуумного насоса мембранного типа. Из корпуса мембранного модуля пары пермеата, перемещаясь по линии 3, попадают в ловушки холодного потока 4 или 5, которые охлаждаются хладагентом с температурой  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , подаваемым по линии 5 из криостата. Холодная ловушка 4 является предстартовой и используется для приведения установки в заданный режим; сами эксперименты проводились на ловушке 5, которая является измерительной. После окончания эксперимента измерительная ловушка 5 была отрезана от линии 3 и линии соединения с вакуумным насосом 6. Для выравнивания давления и предотвращения конденсации влаги из воздуха азот подается в ловушку 5 по трубопроводу 4.

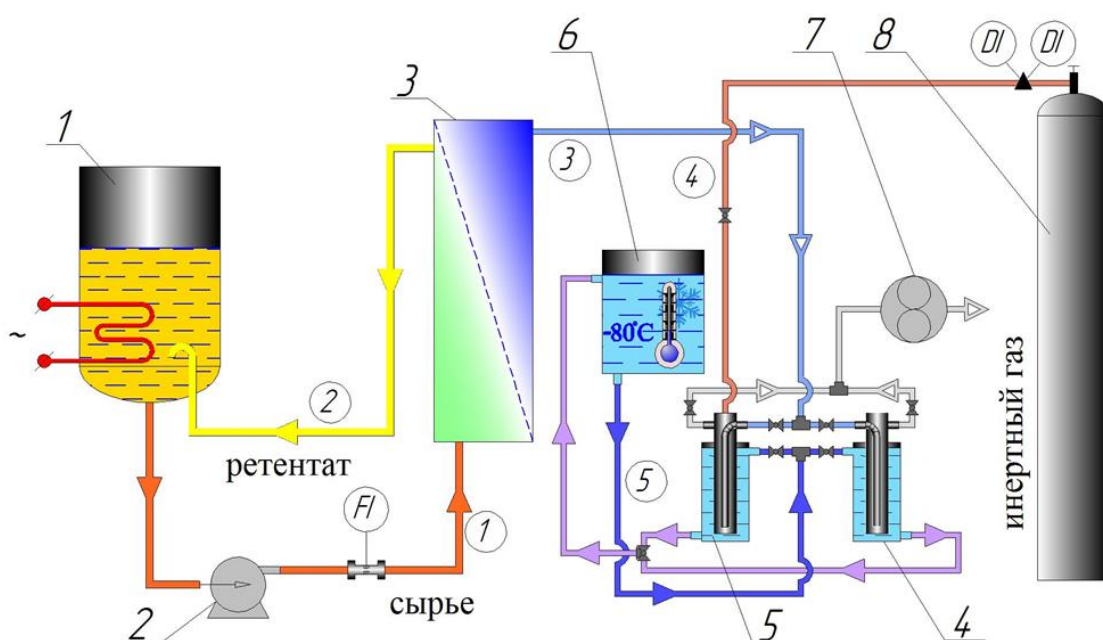


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной пермеационной установки:  
 1 – сырьевая емкость; 2 – сырьевой насос, 3 – ячейка для мембран; 4, 5 – проточные холодные ловушки; 6 – криостат; 7 – вакуумный насос; 8 – баллон с инертным газом.

Состав пермеатного потока анализировали с использованием газового хроматографа Crystal-2000M (ОАО СДО «Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Россия), оснащенного детектором теплопроводности и капиллярной колонкой HP-FFAP 50 м 0,53 мм 0,25 м (Agilent Technologies, Inc., Санта-Клара,

Калифорния, США). Газом-носителем был гелий с объёмным расходом 20 мл/мин. Пробы объемом 1 л вводили в хроматограф жидким автосамплером AS-2M SP (ОАО СДО «Хроматэк»). Температура инжекционного отверстия, детектора и колонки была равна 220 °С, 250 °С и 77 °С соответственно. Образцы анализировались с использованием аналитического программного обеспечения Chromates (версия 2.6.014, АО "СДО «Хроматэк»).

Значения общего потока пермеата  $J$ , коэффициента разделения и индекса первапорационного разделения  $PSI$  были определены по данным измерений с использованием следующих выражений:

$$J = \frac{m^P}{F\Delta t} \alpha = \frac{x_A^P/x_A^F}{x_B^P/x_B^F} \alpha = \frac{x_A^P/x_A^F}{x_B^P/x_B^F} \quad (2.4),$$

где  $m^P$  - масса пермеата, кг, собранного за интервал времени  $D_t$ , ч.;  $F$  - площадь поверхности мембраны  $m^2$ ;  $x_A^P$  и  $x_B^P$  – массовые концентрации компонентов А (изопропанол) и В (вода) в пермеате, соответственно, мас.%;  $x_A^F$  и  $x_B^F$ -массовые концентрации компонентов А и В в ретанте (сырье), соответственно, мас.%.

### ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работах [1,2] на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ППГ-1000) были получены полиуретановые иономеры (АЭФК-ППГ-1000-ПУ). Было установлено, что АЭФК-ППГ-1000, синтезированный с использованием триэтаноламина (ТЭА), *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля с ММ=1000 (ППГ-1000) представляет собой разветвленное соединение, в котором из-за неполной этерификации  $H_3PO_4$  триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем-1000 присутствуют фосфат-ионы (рис.3.1).

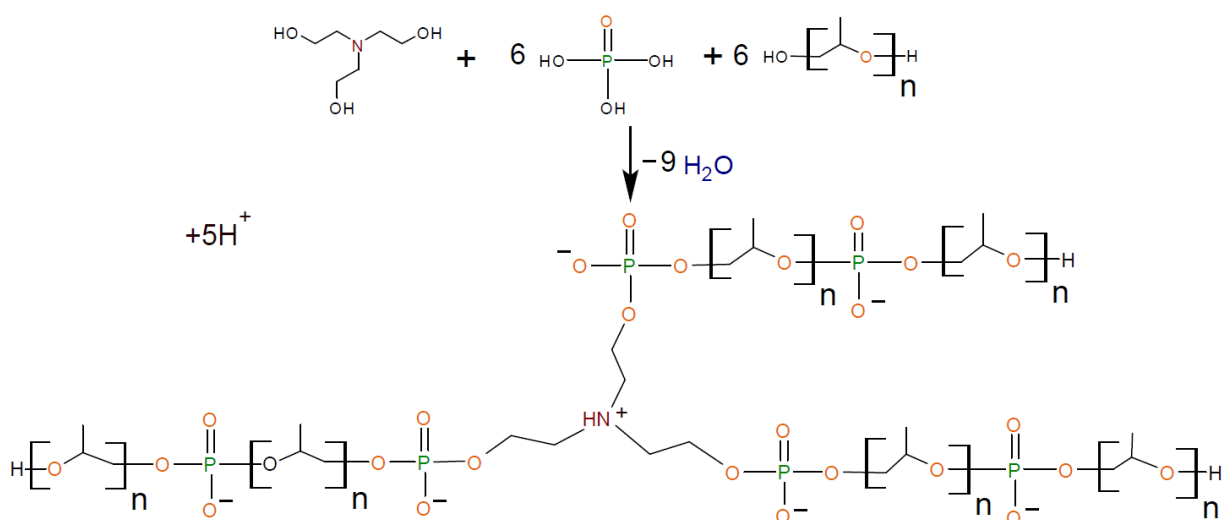


Рисунок 3.1 – Схема синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 [1,2]

В случае замены каталитически активного триэтаноламина на триэтиламин (ТЭЛА) *орто*-фосфорная кислота также этерифицируется полиоксипропиленгликолем-1000 с образованием разветвленных полиолов (ЭФК-ППГ-1000) (рис. 3.2). Однако, в этом случае ОФК подвергается полной этерификации, сопровождающейся формированием полифосфатных структур. В этих соединениях практически отсутствуют ионогенные группы, а полученные с их использованием полиуретаны (ЭФК-ППГ-1000-ПУ) не проявляют свойств иономеров [1,2].

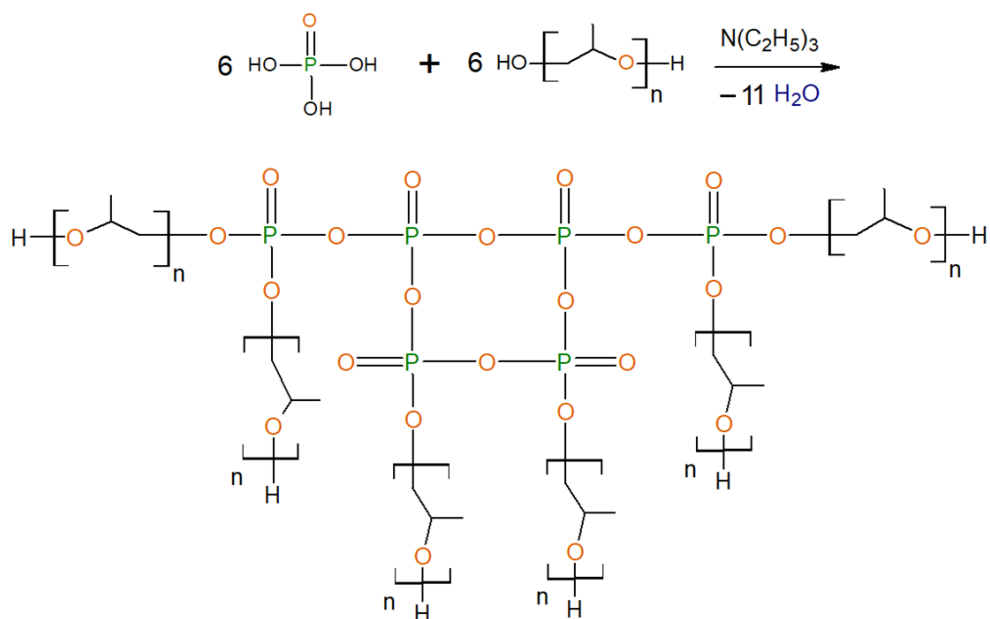


Рисунок 3.2 – Схема синтеза ЭФК-6-ППГ-1000 [1,2]

Иономерная природа АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ явилась обоснованием их изучения в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов. В данной диссертационной работе для изменения содержания ионогенных групп в составе АЭФК и влияния на надмолекулярную организацию АЭФК-ПУ в процессе синтеза АЭФК были использованы полиоксипропиленгликоли с различной молекулярной массой – ММ=400, 1000, 2000 (ППГ-400, ППГ-1000, ППГ-2000) и полиоксиэтиленгликоль с ММ=400 (ПЭГ-400).

### 3.1 Мембраны на основе АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ

#### 3.1.1 Паропроницаемость АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ [140, 142-145, 150-152, 154-156]

Пленочные образцы АЭФК-ППГ-1000-ПУ были получены как путем отлива их из растворов уретанобразующей системы, так и непосредственно из расплава, то есть без использования растворителя. Было установлено, что

содержание нелетучих компонентов (С.О.) в составе растворов уретанобразующей системы оказывает значительное влияние на коэффициент паропроницаемости (WVP) получаемых пленочных материалов.

АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О.=60 мас.%, проявляют низкую степень набухания в воде (табл. 3.1) и коэффициент паропроницаемости (рис. 3.3). Начиная с содержания С.О. = 70 мас.% паропроницаемость начинает заметно возрастать, увеличиваясь в 2,5 раз при С.О.=100 мас.%. При этом наблюдается некоторый рост водопоглощения образцов.

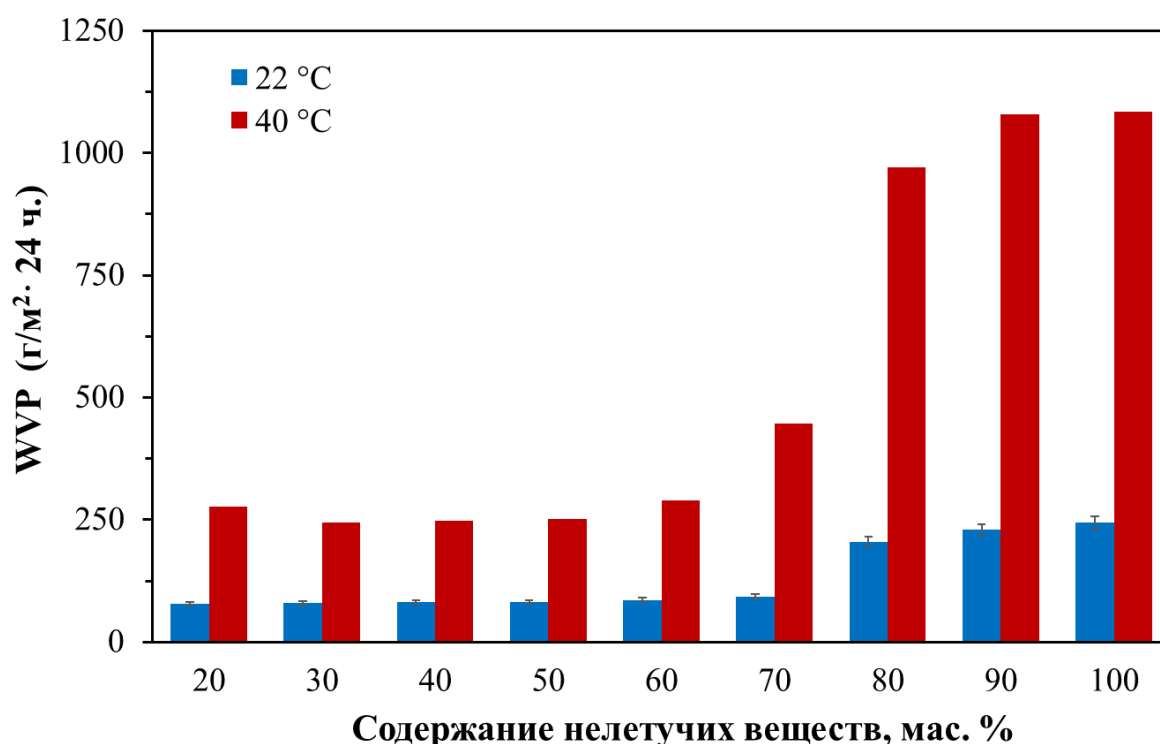


Рисунок 3.3 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных при различном содержании нелетучих веществ (С.О.)

Таблица 3.1 – Значения равновесного водопоглощения для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, АЭФК-(3–6)-ППГ-2000-ПУ—и ЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ, полученных при разном С.О.

Полиуретан	$\Delta m$ , мас. % (С.О.=100 мас.%)	$\Delta m$ , мас. % (С.О.=60 мас.%)
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	3.5	1.3
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	3.3	1.3
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	3.4	1.2
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	3.3	1.2
АЭФК-9-ППГ-1000-ПУ	4.2	1.9
ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	2.1	3.1
ЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	2.4	3.2
ЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	2.3	3.5
ЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	2.1	3.5
ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ	1.6	3.9
АЭФК-3-ППГ-2000-ПУ	1.2	1.8
АЭФК-4-ППГ-2000-ПУ	1.3	1.9
АЭФК-5-ППГ-2000-ПУ	1.3	2.1
АЭФК-6-ППГ-2000-ПУ	1.4	1.9

Таблица 3.2 - Значения равновесного набухания в смеси изопропиловый спирт/вода = 85/15 ( $\Delta m$ , %) за 24 часа для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=100 мас.%.

Полиуретан	$\Delta m$ , %
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	17.0
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	19.3
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	19.7
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	18.9
АЭФК-7-ППГ-1000-ПУ	20.1
АЭФК-8-ППГ-1000-ПУ	15.4
АЭФК-9-ППГ-1000-ПУ	17.9

О завершенности взаимодействия гидроксильных групп АЭФК с изоцианатными группами ПИЦ, можно судить по анализу ИК-спектров (отсутствие характерной для NCO групп полосы при  $2275 \text{ см}^{-1}$ , рис. 3.4)

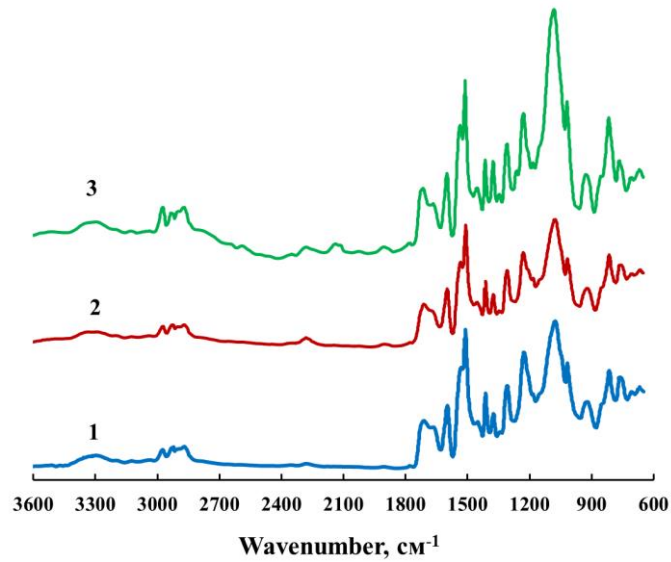
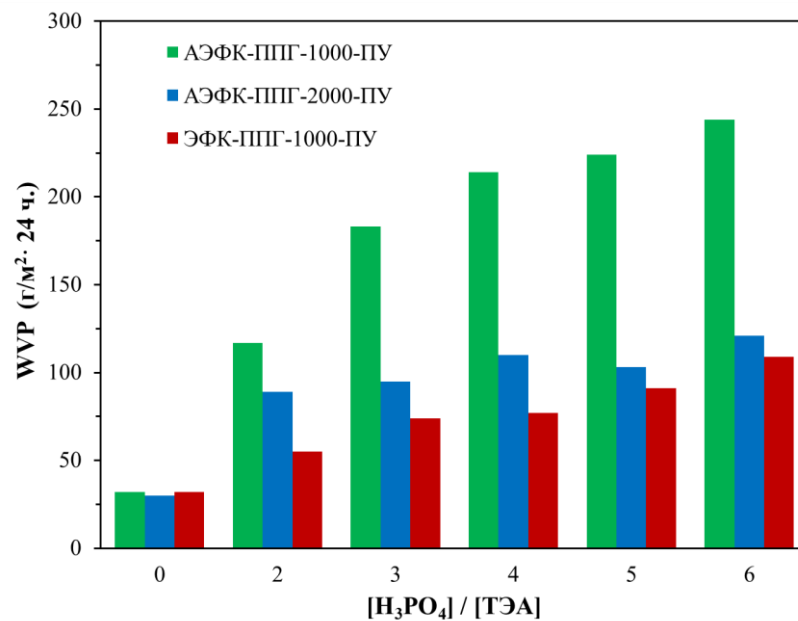
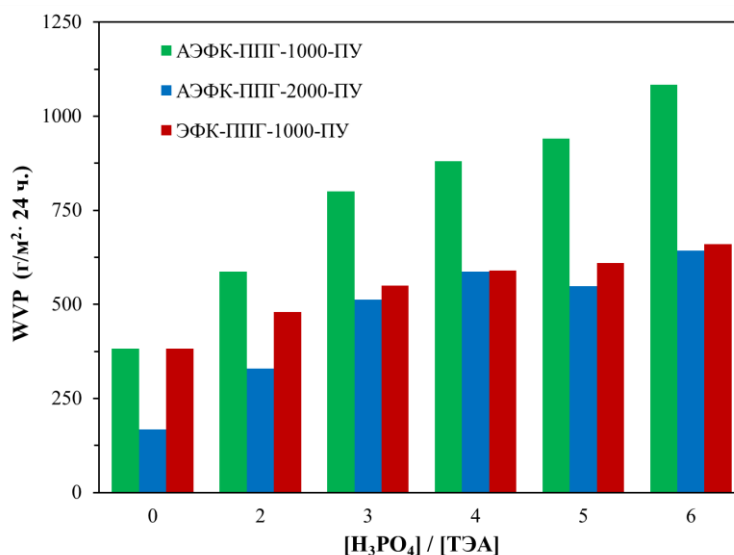


Рисунок 3.4 – ИК-спектры АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, С.О.=60 мас.% (1), АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, С.О.=80 мас.% (2), АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, С.О. =100 мас.% (3)

На коэффициенты паропроницаемости образцов значительное влияние оказывает также мольная доля ОФК при синтезе АЭФК (рис. 3.5), увеличение которой в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ ведёт к повышению содержания ионогенных групп.



(a)



(б)

Рисунок 3.5 – Значения коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ППГ-1000/2000-ПУ и ЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О. = 100 мас.% и различном мольном соотношении [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]/[ТЭА]. Измерения проводили при 22 °С (а) и 40 °С (б)

Для обоснования ключевой роли ионогенных групп в возникновении паропроницаемости АЭФК-ППГ-1000-ПУ были исследованы полиуретаны неиономерной природы (ЭФК-ППГ-1000-ПУ), полученные на основе эфиров ОФК, не содержащих ионогенных групп (ЭФК). Согласно рисунку 3.5, паропроницаемость ЭФК-ППГ-1000-ПУ также повышается с увеличением содержания ОФК в составе ЭФК. Однако, сами значения коэффициента паропроницаемости оказались ниже более чем в два раза в сравнении с пленочными образцами АЭФК-ППГ-1000-ПУ. При этом следует отметить, что значения водопоглощения для ЭФК-ПУ, полученных при С.О.= 60 мас.% несколько выше для АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных в аналогичных условиях (табл. 3.1). Для ЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.= 100 мас.% водопоглощение близко по значениям для АЭФК-ППГ-1000-ПУ, полученных в аналогичных условиях



Для того, чтобы подтвердить определяющую роль надмолекулярной структуры АЭФК-ППГ-1000-ПУ в проявлении получаемыми на их основе тонкопленочными образцами паропроницаемости, были синтезированы полиуретаны с использованием ППГ с ММ=2000 (АЭФК-ППГ-2000-ПУ). Посылком для такого подхода явилось предположение о том, что более высокая ММ молекул ППГ-2000 относительно ППГ-1000 влечет соответствующее уменьшение содержания в АЭФК-ППГ-2000-ПУ иономерных структур в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ. Согласно рисунку 3.5, увеличение молекулярной массы полиоксипропиленгликоля привело к уменьшению коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ППГ-2000-ПУ относительно АЭФК-ППГ-1000-ПУ. Значения водопоглощения (табл. 3.1) при этом остались низкими.

### **3.1.2 АЭФК-ППГ-1000-ПУ в качестве первапорационных мембран [140, 154, 159, 161]**

Исследования закономерностей изменения коэффициента паропроницаемости позволили установить, что значения коэффициента паропроницаемости заметно возрастают как с ростом содержания в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ ионогенных групп, так и с ростом содержания нелетучих веществ в уретанобразующей системе. Для изготовления первапорационных мембран для обезвоживания изопропанола в качестве селективного слоя были использованы АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О. = 100 мас.%. Согласно результатам, приведенным в таблице 3.3, полиуретановые мембраны проявляют высокую производительность и показатель первапорационного разделения (PSI), возрастающие с повышением содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ППГ-1000-ПУ. Несмотря на то, что коэффициент разделения для этих мембран оказался невысоким, показатель первапорационного разделения (PSI)

проявляет значения, соизмеримые с лучшими полимерными первапорационными мембранами, исследованными для разделения смесей изопропанол/вода [136-139].

Таблица 3.3 – Обезвоживание смеси изопропанол – вода, с использованием первапорационных мембран с селективным слоем на основе АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ

Полиуретан	Концентрация воды в пермеате, мас. %	Поток пермеата, г/м <sup>2</sup> ·ч	Коэффициент разделения	Показатель первапорационного разделения, г/м <sup>2</sup> ч
Температура 60 °С				
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	83.0	1800	28	48.6
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	82.05	2551	26	56.3
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	81.1	2655	24	74.3
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	79.1	2853	21	57.1
Температура 40 °С				
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	84.4	880	51	44
АЭФК-4-ППГ-1000-ПУ	83.2	1021	49	49
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	82.8	1145	52	58.4
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	80.9	1250	45	52.8

### 3.1.3 Термогравиметрический анализ АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ [140, 153]

Обнаруженная разница в закономерностях изменения условий формирования пленочного материала на надмолекулярную структуру АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ оказывает влияние и на их термическое поведение. Так, для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О. = 60 мас.%, начало потери массы в воздушной среде наблюдается при температуре, превышающей в среднем на 7 °С температуру начала потери массы АЭФК-(3–

9)-ППГ-1000-ПУ, полученных из расплава (табл. 3.4). В то же время температура, соответствующая 50% потери массы ( $T_{50\%}$ ) для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных из расплава (С.О. = 100 мас.%) превышает на 10–30 °С таковую для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О. = 60 мас.%. Для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных из расплава, наблюдается также более высокий (на 2%) коксовый остаток. Повышение термостабильности образцов в высокотемпературной области может быть следствием кластеризации иономерной фосфорорганической составляющей.

Таблица 3.4 – Характеристики термостабильности АЭФК-ППГ-1000-ПУ в воздухе

Полиуретан	С.О.=60 мас.%				С.О.=100 мас.%			
	$T_{5\%}$ (°С)	$T_{10\%}$ (°С)	$T_{50\%}$ (°С)	Коксовый остаток 600°С, масс. %	$T_{5\%}$ (°С)	$T_{10\%}$ (°С)	$T_{50\%}$ (°С)	Коксовый остаток 600°С, масс. %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
АЭФК-3- ППГ-1000-ПУ	278	292	369	5	271	284	394	2
АЭФК-4- ППГ-1000-ПУ	275	292	381	3.5	266	283	414	6
АЭФК-5- ППГ-1000-ПУ	277	293	378	4	268	282	410	6
АЭФК-6- ППГ-1000-ПУ	280	294	383	5	263	284	401	6
АЭФК-9- ППГ-1000-ПУ	265	282	375	8	244	269	381	10

То, что повышение при получении АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ содержания С.О. до 100 мас.% приводит к процессам кластеризации фосфорорганической иономерной составляющей, подтверждают также данные ТГА анализа, проведенные в инертной среде (табл. 3.5). Так, АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученные при С.О. =100 мас.% оказались заметно более термостабильными в сравнении с АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученными при С.О.=60 мас.%. АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученными

при С.О.=60 мас.%. Предположение о кластеризации иономерных фосфорорганических структур в АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ подтверждают также данные ТГА, полученные для ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, не содержащих в своем составе ионогенных групп (табл. 3.5). В этом случае повышение С.О. от 60 до 100 мас.% при получении ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, приводит к менее заметному повышению термостабильности образцов.

Таблица 3.5 – Характеристики термостабильности АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ и ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ в азоте

Полиуретан	С.О.=60 мас.%				С.О.=100 мас.%			
	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	308	322	362	17	296	313	364	20
АЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	220	243	300	14	291	308	349	18,5
АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	275	300	350	15	294	312	350	16
АЭФК-9-ППГ-1000-ПУ	268	281	320	16,5	272	293	347	16
ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ	300	317	365	18	298	318	372	26
ЭФК-5-ППГ-1000-ПУ	280	301	350	16	296	318	359	16,7
ЭФК-6-ППГ-1000-ПУ	280	300	350	17	282	300	350	16,3
ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ	260	285	340	18	272	288	338	17,6

### 3.1.4 Термомеханический анализ АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ и ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ [140]

Для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О.=100 мас.% наблюдается два релаксационных переходов на кривых ТМА и ДМА.

Малоинтенсивный релаксационный переход начинается при 50 °С, высокоинтенсивный переход начинается при 100–130 °С (рис. 3.6).

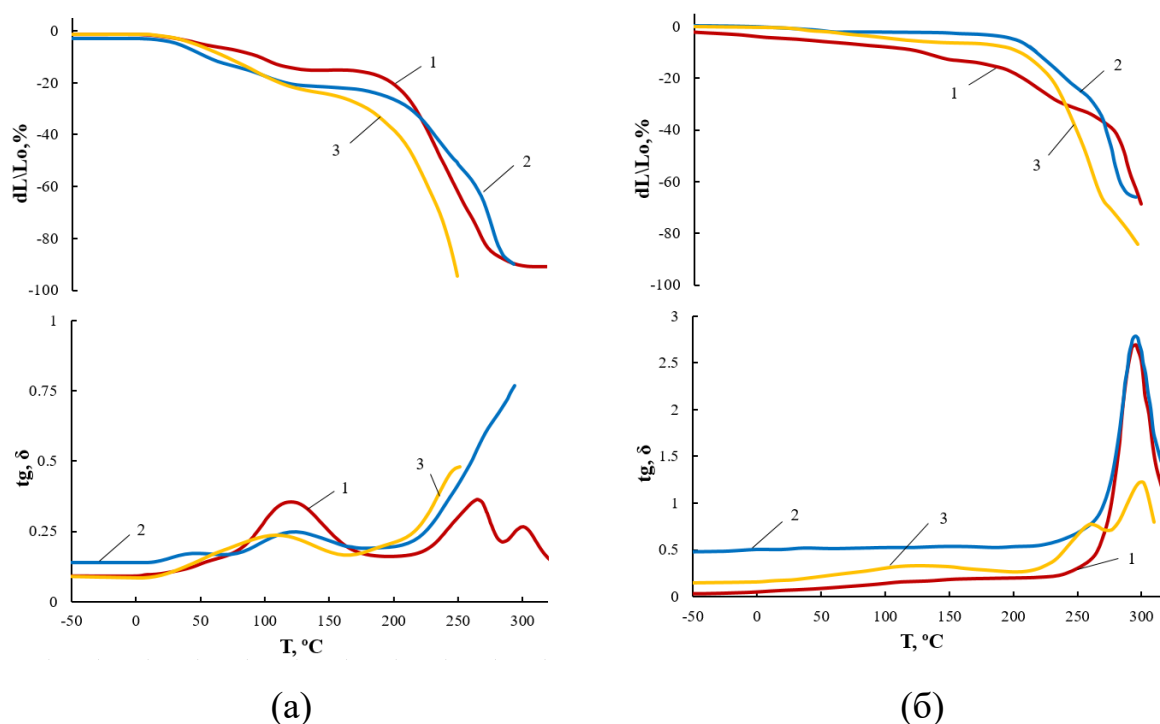


Рисунок 3.6 – Кривые ТМА и ДМА ( $\text{tg } \delta$ ) для АЭФК-3-ППГ-1000-ПУ (1), АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ (2), АЭФК-9-ППГ-1000-ПУ (3), полученных при С.О. = 100 мас.% (а) и С.О. = 60 мас.% (б)

Для АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О. = 60 мас.% переходы, обусловленные разрушением надмолекулярных образований, в этой температурной области не наблюдаются. Судя по более высокой термостойкости образцов АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученных при С.О. = 100 мас.%, в сравнении с АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, полученными при С.О. = 60 мас.% можно сделать вывод, что надмолекулярные структуры, разрушающиеся при 100-130 °С, представляют собой кластеры, возникающие в результате объединения фосфат-анионов в матрице АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ.

По-видимому, повышение содержания нелетучих компонентов в уретанобразующей системе на основе АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, ПИЦ и толуола в качестве растворителя со значений С.О.=60 мас.% до С.О.=100

мас.%, обусловлено интенсивными процессами кластеризации с участием  $\text{PO}^-$  групп, входящих в состав АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ (рис. 3.7).

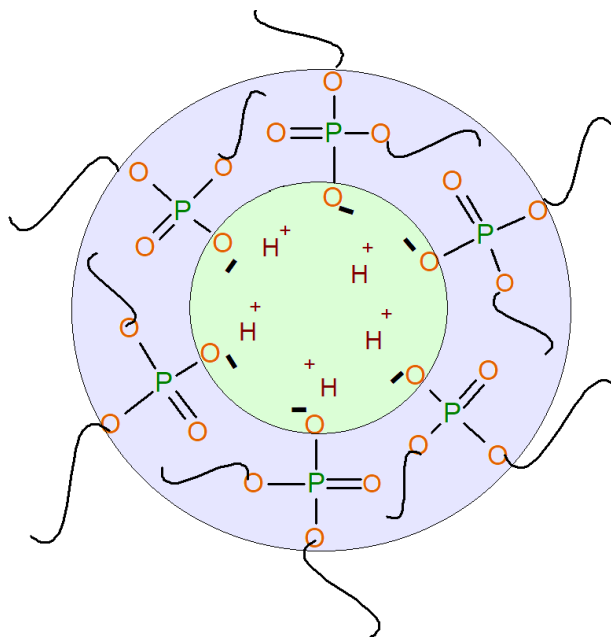


Рисунок 3.7 – Кластерные структуры в АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ

В случае ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ образуются полифосфатные структуры. На кривых ТМА и ДМА (рис. 3.8) в области  $50\text{ }^\circ\text{C}$  начинается релаксационный переход, обусловленный кластеризацией полифосфатных структур. Более низкая температура распада кластерных структур для ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ в сравнении с АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ (находится в области  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) обусловлена отсутствием в их составе фосфат анионов, объединяющихся при кластеризации посредством ионных взаимодействий. Для ЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ интенсивность релаксационных переходов зависит от содержания ОФК в составе ЭФК в большей степени в сравнении с АЭФК. Это обстоятельство подтверждает сделанные выводы. Так, в случае ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ содержание полифосфатов ещё малое, а в ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ настолько высокое, что эти структуры становятся объемными и, по-видимому, уже не участвуют в кластеризации.

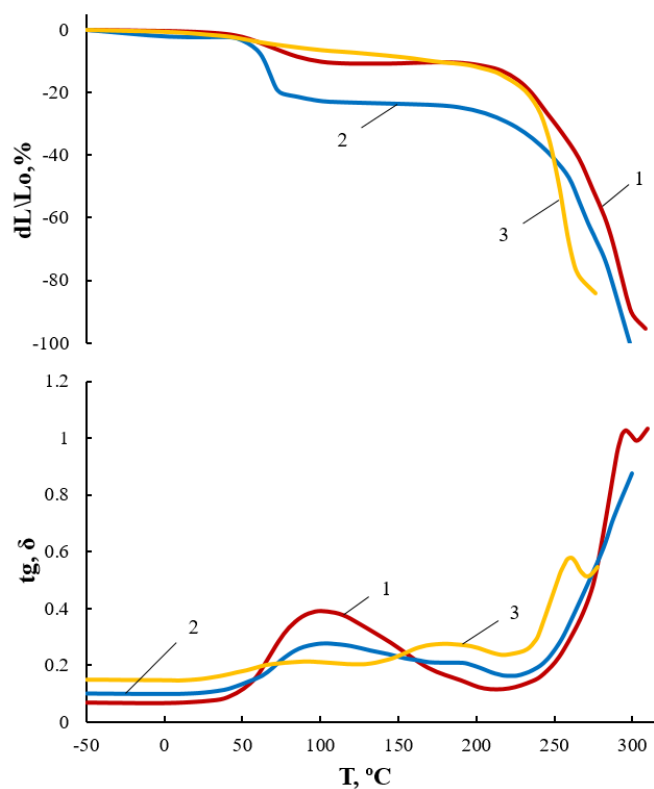


Рисунок 3.8 – Кривые ТМА и ДМА ( $tg \delta$ ) для ЭФК-3-ППГ-1000-ПУ (1), ЭФК-6-ППГ-1000-ПУ (2), ЭФК-9-ППГ-1000-ПУ (3) полученных при С.О. = 100 мас.%

Для подтверждения того, что кластеризация фосфат-ионов является решающим фактором повышения паропроницаемости АЭФК-(3–9)-ППГ-1000-ПУ, в состав АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ был введён 2-метилимидазол (МИА), синтезированы соответствующие АЭФК-6-ППГ-1000-МИА-ПУ (рис. 3.9) и исследована их паропроницаемость. В сравнении с протоном 2-метилимидазол имеет несравнимо большие размеры. Вследствие этого здесь представляется затруднительным возникновение условий для кластеризации фосфат-анионов. Действительно, согласно данным, приведенным на рисунке 3.10, для АЭФК-ППГ-1000-МИА-ПУ наблюдается стремительное понижение значений коэффициента паропроницаемости с увеличением в составе таких полиуретанов содержания МИА.

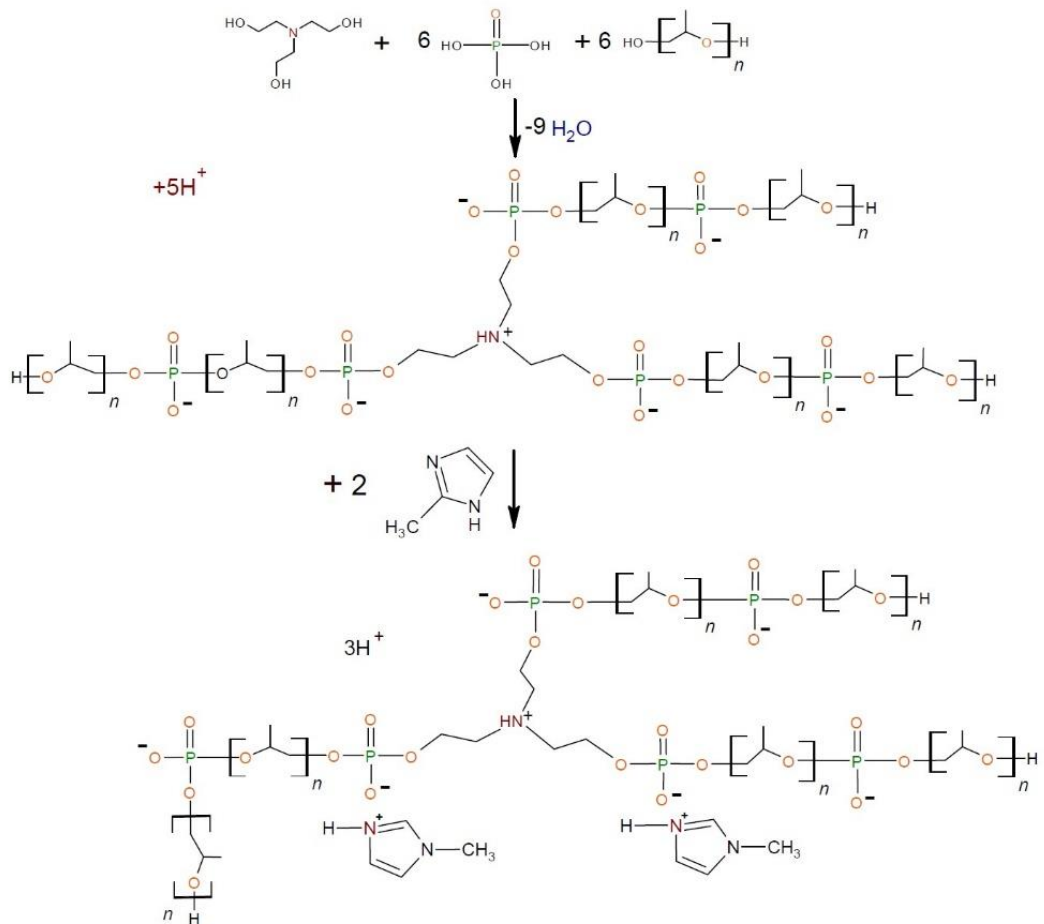


Рисунок 3.9 – Схема синтеза АЭФК-6-ППГ-1000-МИА

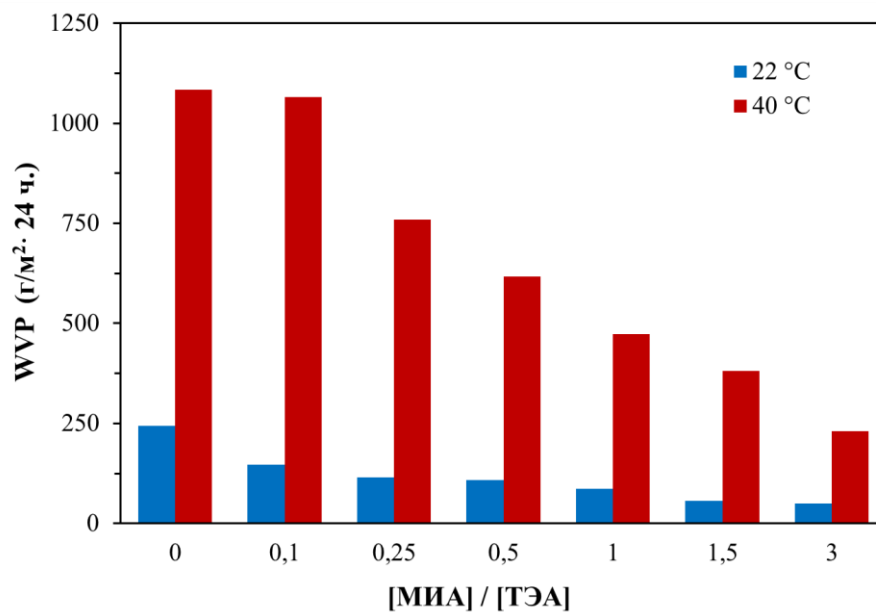


Рисунок 3.10 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ, полученных при различном мольном соотношении [ОФК]:[ТЭА]



## 3.2 Мембранные материалы на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ

### 3.2.1 АЭФК-ПЭГ-400-ПУ в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов [140, 142, 144, 148-152, 154-156, 159, 161]

Гидрофобность ППГ-1000 явилась одной из основных причин кластеризации гидрофильных фосфат-ионов и образования протонпроводящих каналов. В связи с этим представляло интерес заменить ППГ-1000 на гидрофильный полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ). В данном исследовании в этом качестве был выбран ПЭГ с ММ=400 (ПЭГ-400).

В связи с особенностями формирования АЭФК-ПЭГ-400-ПУ плёночные образцы при С.О. = 100 мас.% не были получены. Для исследований паропроницаемости и первапорационного разделения водно-спиртовых растворов, согласно предварительному тестированию, наиболее приемлемыми оказались образцы, синтезированные при С.О. = 80 мас.%. Согласно данным, приведённым на рисунке 3.11, паропроницаемость плёночных образцов АЭФК-ПЭГ-400-ПУ возросла более, чем в три раза в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ. При этом, наиболее высокие значения паропроницаемости наблюдаются для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ.

Повышение значений паропроницаемости сопровождается значительным ростом первапорационных характеристик АЭФК-ПЭГ-400-ПУ в сравнении с АЭФК-ППГ-1000-ПУ (Табл. 3.6). Аналогично росту коэффициента паропроницаемости от АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ до АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, в этом же ряду наблюдается значительное повышение значений производительности мембран. С повышением температуры первапорационного разделения рост значений производительности мембран сопровождается закономерным понижением значений селективности. Однако, во всех случаях наблюдаются высокие значения показателя

первапорационного разделения (PSI). Наиболее высокие значения PSI достигаются для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ. Следует отметить, что значения PSI сопоставимы с PSI, достигнутыми для наиболее эффективных в настоящее время полимерных первапорационных мембран.

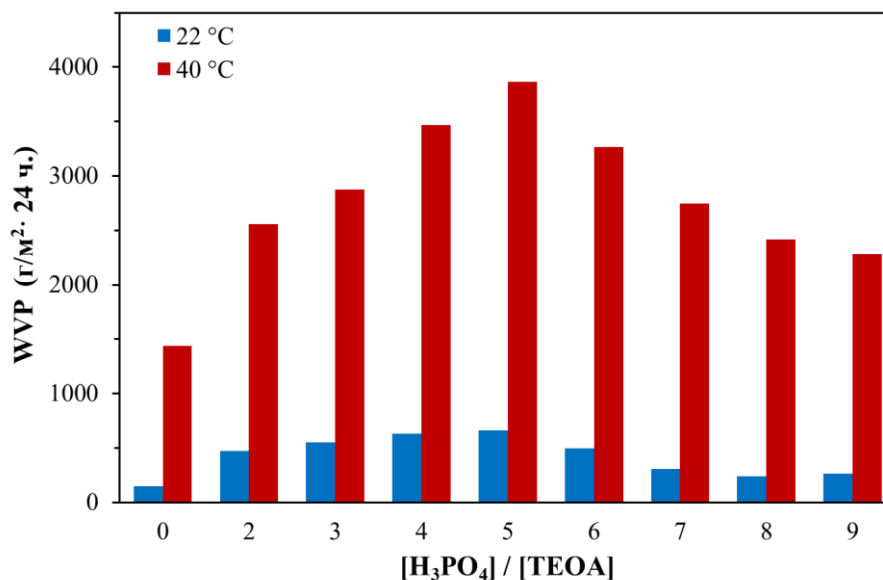


Рисунок 3.11 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ, полученных при различном мольном соотношении [ОФК]:[ТЭА]

Таблица 3.6 – Обезвоживание смеси изопропанол – вода, с использованием первапорационных мембран с селективным слоем на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ

Полиуретан	Концентрация воды в пермеате, мас.%	Поток пермеата, г/м²·ч	Коэффициент разделения	Показатель первапорационного разделения, г/м²·ч
АЭФК-3-ПЭГ-ПУ	96,39	653	151	98.0
	92,70	1859	72	132.0
АЭФК-4-ПЭГ-ПУ	96,34	805	148	118.3
	92,58	2298	71	161.0
АЭФК-5-ПЭГ-ПУ	90,86	2039	56	112.2
	90,55	3734	54	197.9

### 3.2.2 Поверхностно активные свойства АЭФК-ППГ-400/1000 и АЭФК-ПЭГ-400 [140, 2]

Для объяснения столь значимых различий в эффективности транспорта воды сквозь мембраны с селективным слоем на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ и АЭФК-ППГ-1000-ПУ были проведены сравнительные исследования поверхностно-активных свойств АЭФК-ПЭГ-400, АЭФК-ППГ-400 и АЭФК-ППГ-1000/2000, использованных для синтеза соответствующих ПУ. Так, для ПЭГ-400 первая концентрация критического мицеллообразования (рис. 3.13) превышает ККМ-1 для ППГ-1000 (рис. 3.12) в 100 раз, а наиболее низкие значения поверхностного натяжения для ПЭГ-400 достигают 55 мН/м и являются более низкими в сравнении с наиболее низкими значениями  $\sigma$ , наблюдаемыми для ППГ-1000 (62 мН/м). По-видимому, такое большое различие поверхностно-активных свойств ПЭГ-400 и ППГ-1000 оказывает значительное влияние на надмолекулярную организацию АЭФК-ПЭГ-400 и АЭФК-ППГ-1000. Так, судя по закономерностям изменения поверхностно-активных свойств, АЭФК-ППГ-1000 проявляет большую склонность к мицеллообразованию в сравнении с АЭФК-ПЭГ-400.

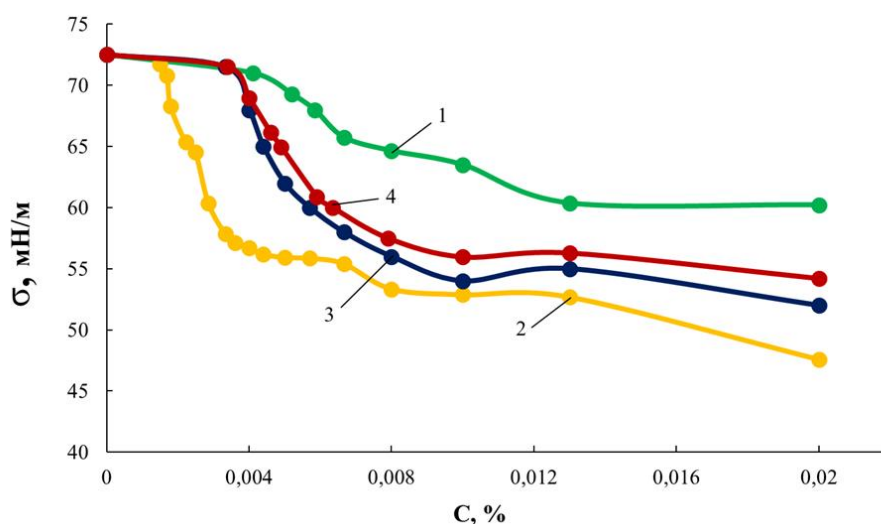


Рисунок 3.12 – Изотермы поверхностного натяжения для ППГ-1000 (1), АЭФК-3-1000 (2), АЭФК-6-1000 (3) и АЭФК-9-1000 (4) [2]

Для того, чтобы исключить влияние молекулярной массы на различие в проявлении поверхностно-активных свойств АЭФК-ПЭГ-400 и АЭФК-ППГ-1000, были проведены аналогичные измерения для АЭФК-ППГ-400 (рис. 3.14). В этом случае поверхностно-активные свойства ППГ-400 аналогичны ППГ-1000. Однако, ввиду более короткой длины полиоксипропиленовой составляющей, значения поверхностного натяжения АЭФК-ППГ-400 более высокие в сравнении с АЭФК-ППГ-1000 (рис. 3.12).

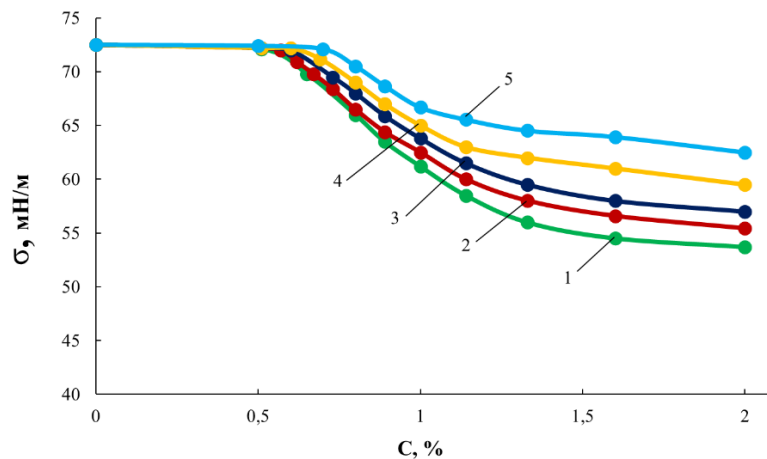


Рисунок 3.13 – Изотермы поверхностного натяжения для ПЭГ-400 (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3), АЭФК-5-ПЭГ-400 (4), АЭФК-6-ПЭГ-400 (5)

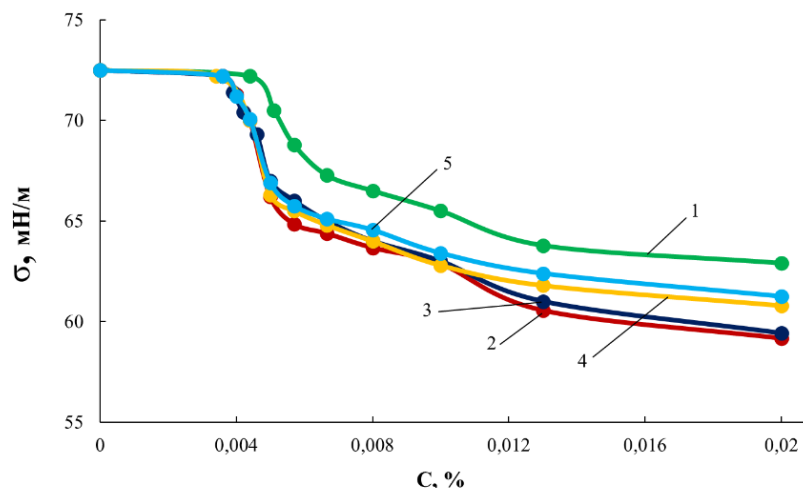


Рисунок 3.14 – Изотермы поверхностного натяжения для ППГ-400 (1), АЭФК-3-ППГ-400 (2), АЭФК-4-ППГ-400 (3), АЭФК-5-ППГ-400 (4), АЭФК-6-ППГ-400 (5)

В связи с полученными результатами были проведены сравнительные исследования поверхностного натяжения АЭФК-ППГ-1000 и АЭФК-ППГ-2000. Согласно рисункам 3.12 и 3.15, ККМ и поверхностное натяжение ППГ-2000 оказалось ниже этих значений, измеренных для ППГ-1000. Тем ни менее, закономерности изменения поверхностного натяжения для АЭФК-ППГ-2000 и АЭФК-ППГ-1000 являются близкими по характеру проявления. То есть, структура АЭФК-ППГ-2000 аналогично АЭФК является иономерной, различие состоит только в длине полиэфирных ответвлений.

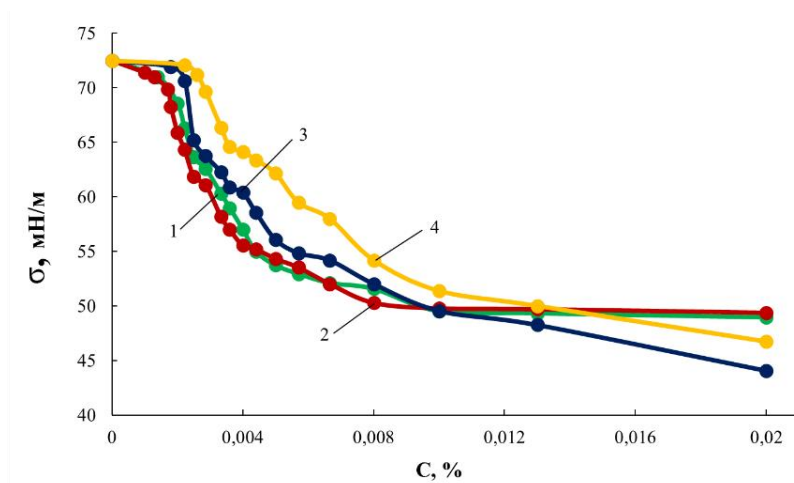


Рисунок 3.15— Изотермы поверхностного натяжения для ППГ-2000 (1), АЭФК-3-ППГ-2000 (2), АЭФК-6-ППГ-2000 (3), АЭФК-9-ППГ-2000 (4)

### 3.2.3 Вязкость и плотность АЭФК-ППГ-400/1000 и АЭФК-ПЭГ-400 [140]

О том, что природа используемых в синтезе олигоэфирдиолов оказывает влияние на надмолекулярную организацию соответствующих АЭФК, можно судить и по закономерностям изменения значений вязкости и плотности аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (рис. 3.16). Согласно рисунку 3.16, плотность АЭФК-6-ПЭГ-400 при  $T=20$  °С относительно плотности ПЭГ-400 возрастает почти на  $0.2$  г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность АЭФК-6-ППГ-400 относительно плотности ППГ-400 и АЭФК-ППГ-1000 относительно

плотности ППГ-1000 возрастает только на  $0.05 \text{ г/см}^3$  и  $0.03 \text{ г/см}^3$ , соответственно. Плотность с повышением содержания иономерных структур растёт также для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ (табл. 3.7). Аналогичные закономерности наблюдаются и для значений динамической вязкости изучаемых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (рис. 3.16). Так, динамическая вязкость АЭФК-6-ПЭГ-400 при  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  относительно динамической вязкости ПЭГ-400 возрастает почти в 6 раз, в то время как динамическая вязкость АЭФК-6-ППГ-1000 относительно динамической вязкости ППГ-1000 возрастает только в 3 раза.

Следует отметить, что плотность ППГ-1000 заметно ниже плотности ПЭГ-400. При этом, поверхностное натяжение ниже, а ККМ выше для ПЭГ-400 в сравнении с ППГ-400. Эти обстоятельства ведут к различному проявлению поверхностно активных свойств, плотности и вязкости АЭФК, получаемых на их основе. Вследствие этого для АЭФК-ППГ-1000 характерным является активное объединение фосфат-ионов в кластеры, собирающиеся в ионные каналы, окруженные макроцепями полиоксипропиленгликоля-1000. Гидрофобность ППГ-1000 затрудняет достижение водой ионных каналов и продвижение её сквозь полимерную матрицу. В случае АЭФК-ПЭГ-400 склонность к образованию мицеллярных структур заметно понижается, что приводит к уменьшению вероятности образования ионных кластеров. При этом, благодаря непрерывности гидрофильной полимерной матрицы паропроницаемыми являются и полиуретаны, полученные на основе ПЭГ-400 и ПИЦ (ПЭГ-400-ПУ) (рис. 3.11). Присутствие же в составе АФК-ПЭГ-400-ПУ ионных групп усиливает подвижность молекул воды в таких полиуретанах.

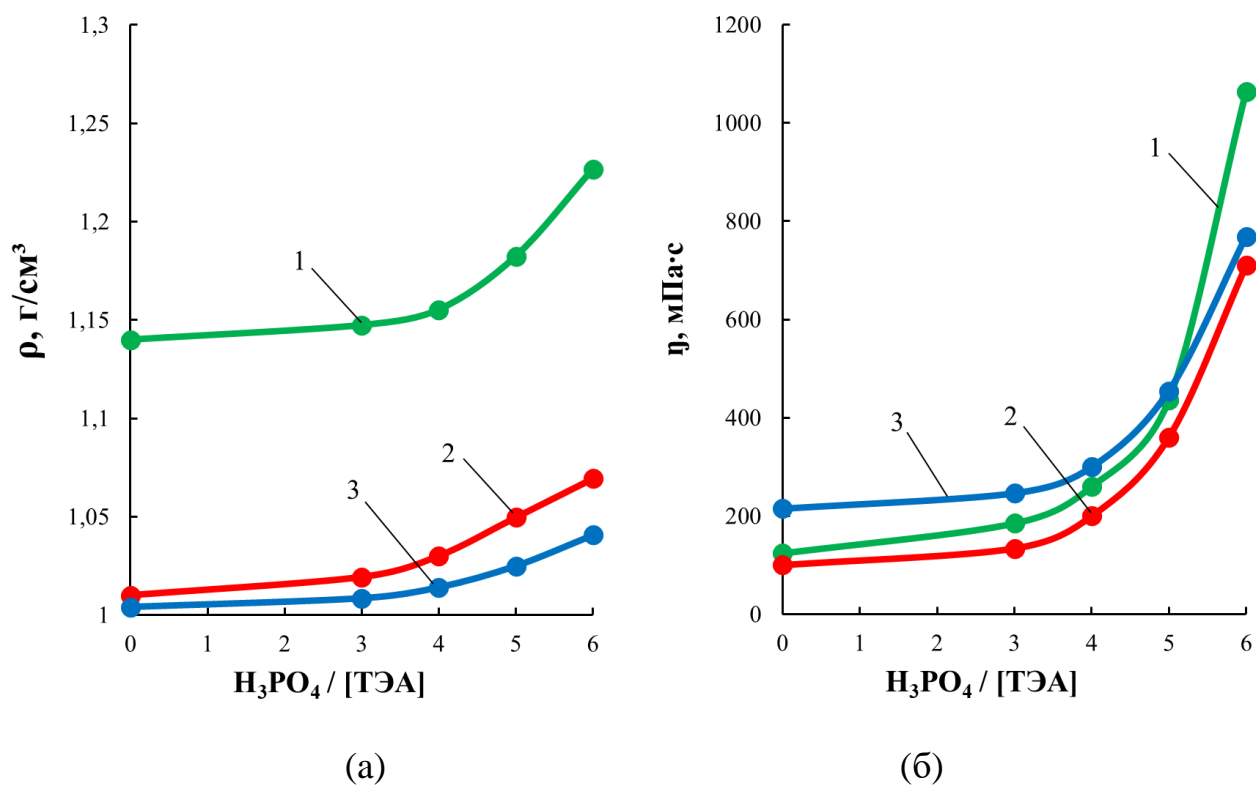


Рисунок 3.16 – Зависимости динамической вязкости (а) и плотности (б) для АЭФК-ПЭГ-400 (1), АЭФК-ППГ-400 (2) и АЭФК-ППГ-1000 (3) от мольного соотношения  $[H_3PO_4]:[TЭА]$ .  $T=20\text{ °C}$

Таблица 3.7 – Плотность АЭФК-ПЭГ-400-ПУ

ПУ	Плотность, $g/cm^3$
АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ	1,193
АЭФК-4-ПЭГ-400-ПУ	1,194
АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ	1,223
АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ	1,229

### 3.2.4 Термические и физико-механические свойства АЭФК-ПЭГ-400-ПУ [140,153]

Согласно термогравиметрическому анализу полиуретанов, проведенному в среде азота, для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ (табл. 3.8), мольная доля ОФК в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400 практически не влияет на термостабильность получаемых полиуретанов.

Таблица 3.8 – Характеристики термостабильности для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ в азоте

Полиуретан	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C	T <sub>50%</sub> , °C	Кокс при 600 °C, (мас.%)
АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ	291	315	400	30
АЭФК-4-ПЭГ-400-ПУ	292	316	386	27,5
АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ	296	313	389	28,5
АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ	290	309	398	30

Следует отметить, что увеличение мольного избытка ОФК относительно ТЭА в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400 приводит к росту коксового остатка. Так, для АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ кокс составляет 26,5 мас.%, а для АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ – 30 мас.%.

Увеличение мольного избытка ОФК относительно ТЭА в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400 не приводит к изменениям термомеханического поведения соответствующих АЭФК-ПЭГ-400-ПУ (рис. 3.17). Для АЭФК-ПЭГ-400-ПУ на кривых термомеханического анализа отсутствуют значимые высокотемпературные релаксационные переходы.



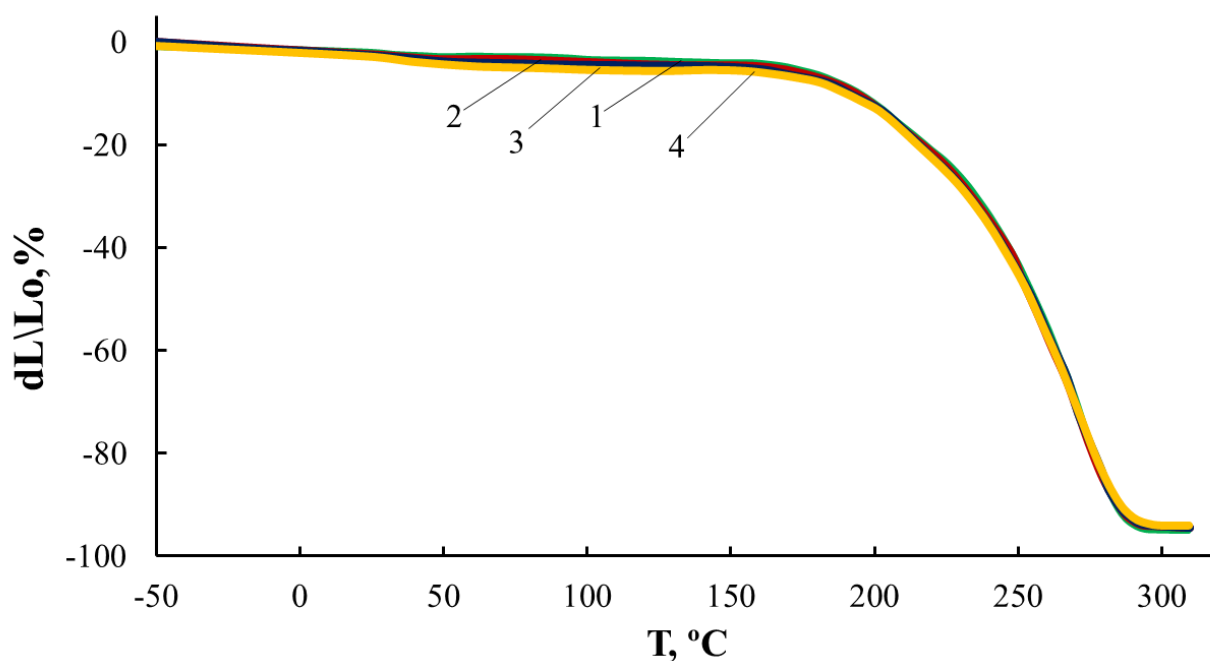


Рисунок 3.17 – Кривые ТМА для АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ (1), АЭФК-4-ПЭГ-400-ПУ (2), АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (3), АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ (4)

Согласно рисунку 3.18, образцы полиуретановых мембран на основе АЭФК-ПЭГ-400-ПУ, демонстрирующие самые высокие значения коэффициента паропроницаемости и первапорационные характеристики при разделении смесей изопропанол – вода, являются наиболее механически прочными. Увеличение прочности полиуретановых образцов при одновременном увеличении соотношения  $[H_3PO_4]:[TЭА]$  в данном случае связано с увеличением межмолекулярных взаимодействий между ионогенными группами АЭФК-ПЭГ-400-ПУ. Высокая прочность и термостойкость АЭФК-ПЭГ-400-ПУ делают такие полиуретаны перспективными мембранными материалами для первапорационного разделения смесей изопропанол – вода.

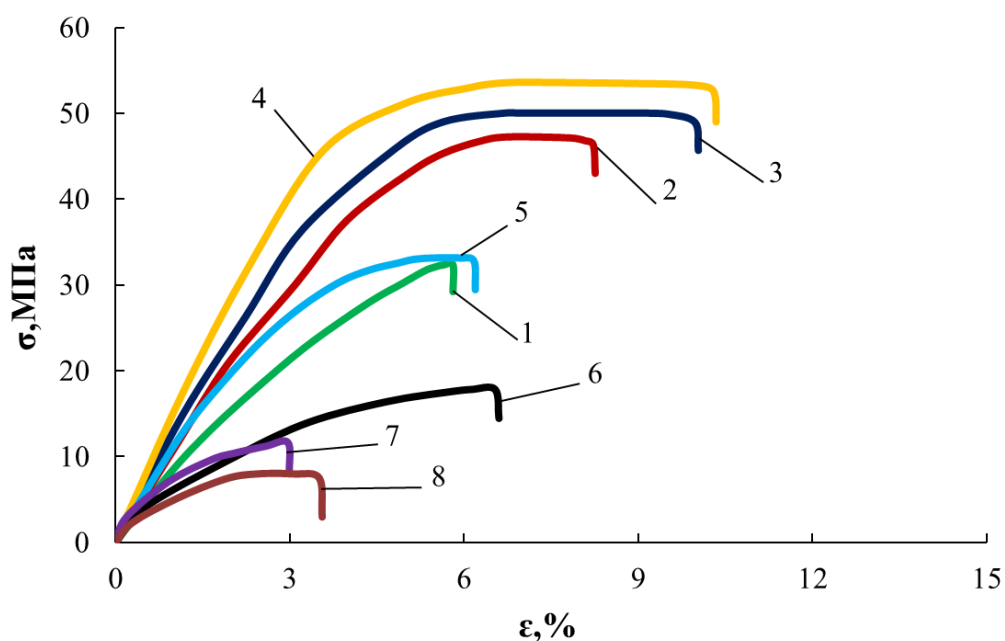


Рисунок 3.18 – Кривые напряжение – деформация для АЭФК-2-ПЭГ-400-ПУ (1), АЭФК-3-ПЭГ-400-ПУ (2), АЭФК-4-ПЭГ-400-ПУ (3), АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (4) АЭФК-6-ПЭГ-400-ПУ (5), АЭФК-7-ПЭГ-400-ПУ (6), АЭФК-8-ПЭГ-400-ПУ (7), АЭФК-9-ПЭГ-400-ПУ (8)

Таблица 3.9 – Физико-механические характеристики АЭФК-ПЭГ-400-ПУ при С.О. = 100 мас.%.

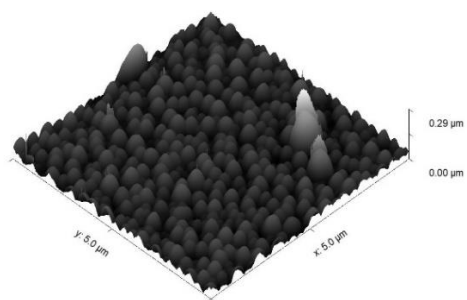
Состав АФЭК-ПУ	Напряжение при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
АЭФК-2-ПЭГ-400	31	6
АЭФК-3-ПЭГ-400	46	8,5
АЭФК-4-ПЭГ-400	50	10
АЭФК-5-ПЭГ-400	52	11
АЭФК-6-ПЭГ-400	30	6
АЭФК-7-ПЭГ-400	17	6,5
АЭФК-8-ПЭГ-400	10	3
АЭФК-9-ПЭГ-400	8	3,5

Таким образом, высокие прочность и термостабильность, характерные для АФЭК-ПЭГ-400-ПУ, делают такие полиуретаны перспективными мембранными материалами для первапорационного разделения смесей изопропанол – вода.

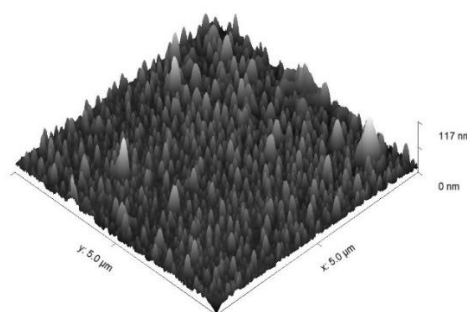
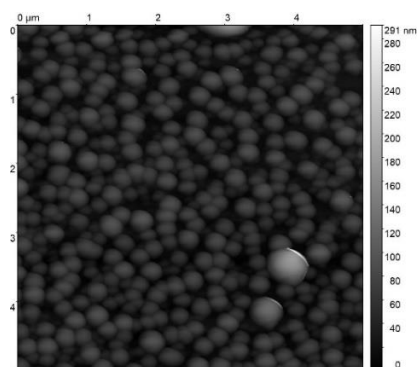
### **3.2.5 Исследование морфологии поверхности мембранных материалов, полученных на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты**

Исследования морфологии поверхности полученных мембранных материалов проводили с использованием атомно-силовой микроскопии (рис. 3.19). Оказалось, что на особенности морфологии поверхности плёночных образцов АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ значительное влияние оказывает способ их формирования. Так, при отливке АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ с использованием растворной технологии на поверхности образца наблюдается выраженная глобулярная морфология, которая разрушается при получении АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ непосредственно из реакционной массы без использования растворителя.

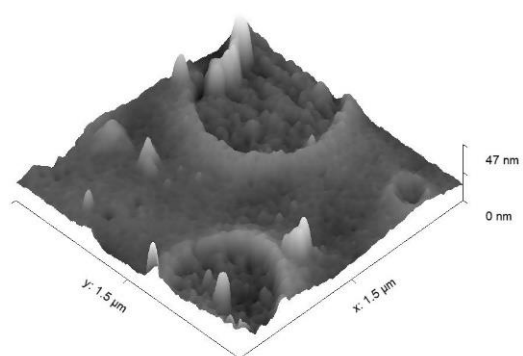
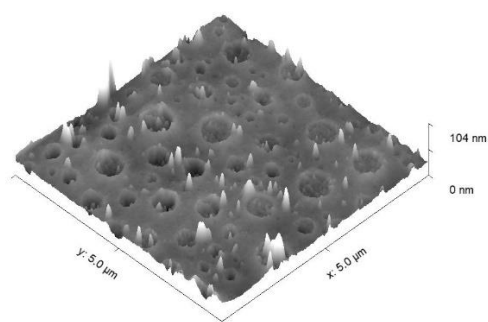
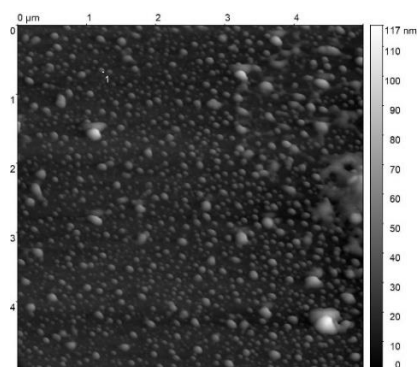
Морфология поверхности АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ значительно отличается от морфологии поверхности АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, полученного как с использованием растворителя, так и непосредственно из расплава полимера. Для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, полученного при С.О. = 80 мас.% проявляются кратеры, которые являются следствием сложной надмолекулярной организации полимера. Особенностью проявления морфологии АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, полученного при С.О. = 80 мас.% является так же то обстоятельство, что внутренняя поверхность кратеров так же проявляет собственную морфологию.



(a)



(б)



(c)

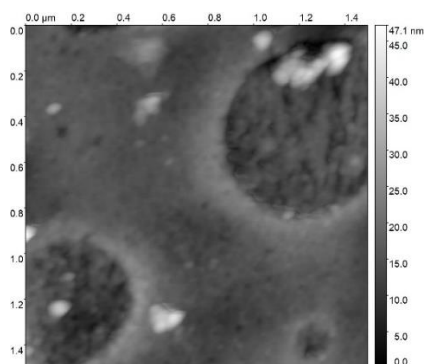
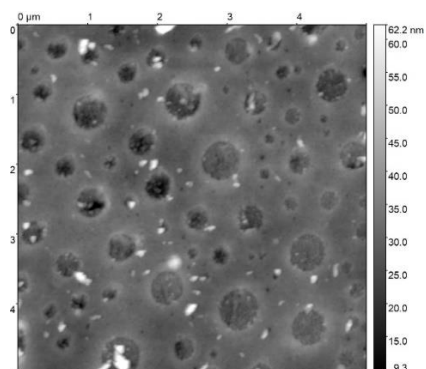


Рисунок 3.19 – Изображения АСМ для АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, полученного из раствора (С.О.=60 мас.%) (а), АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ, полученного без использования растворителя (б), для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (с)

### **3.3 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК, ПЭГ-400 / ППГ-1000**

#### **3.3.1 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ППГ-1000 [1-2, 140,141, 143, 145-147, 157, 158, 160, 162]**

В работах [141,145-147] было установлено, что в процессе синтеза АЭФК-ППГ при использовании в качестве катализатора триэтаноламина в результате гидрофобно-гидрофильных взаимодействий происходит экранирование молекул ТЭА в межмакромолекулярном пространстве полиоксипропиленгликоля. В результате триэтаноламин приобретает способность выполнять функцию катализатора низкотемпературной этерификации ОФК (рис. 3.1).

В данной диссертационной работе были продолжены исследования кинетических закономерностей синтеза АЭФК-ППГ-1000 с использованием широкого температурного диапазона и исследованы закономерности синтеза и особенности строения АЭФК-ПЭГ-400.

Судя по рисункам 3.20 и 3.21, реакция этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем-1000 может протекать и при относительно низких температурах. Для проведения исследований был выбран процесс получения АЭФК-6-ППГ-1000. Повышение температуры приводит к закономерному увеличению константы скорости реакции этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем и ТЭА в качестве сореагента и катализатора (рис. 3.21). При достижении  $T_{\text{синт.}}=100$  °С дальнейшее повышение температуры не сопровождается увеличением константы скорости реакции.

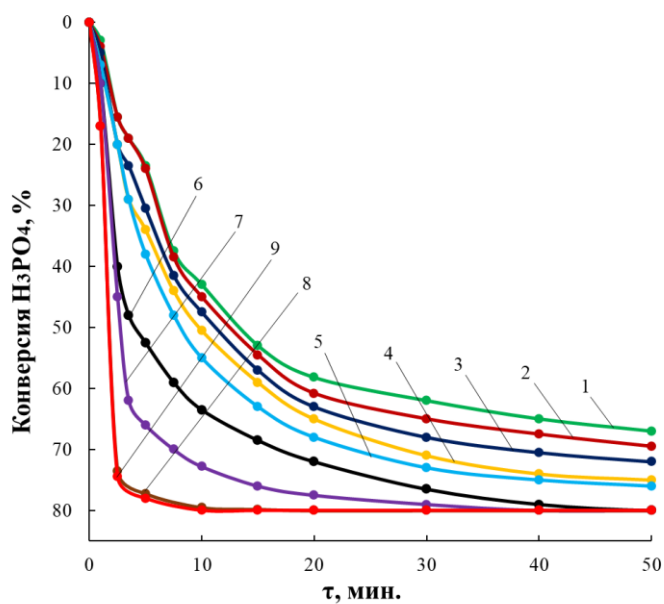


Рисунок 3.20 – Изменение конверсии ОФК в процессе синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 при  $T= 40$  (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6), 95 (7), 100 (8), 110 (9) °C

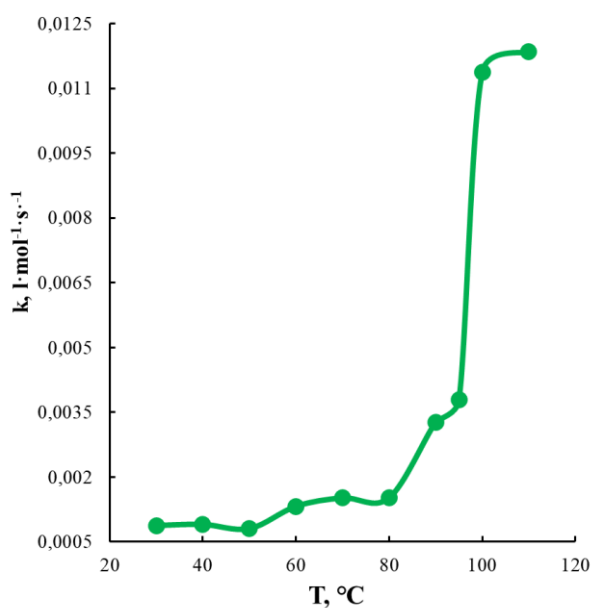


Рисунок 3.21 – Температурная зависимость начальной константы скорости реакции синтеза АЭФК-6-ППГ-1000.

Спектроскопия  $^{31}P$  ЯМР подтверждает результаты кинетического анализа. Согласно рисунку 3.22, взаимодействие ТЭА и ОФК приводит к образованию фосфата аммония, который имеет резонансный сигнал при  $\delta P$  0,4

м.д. Сигнал при 0,4 м.д. не проявляется в спектрах АЭФК, синтезированных в широком диапазоне температур. Также стоит отметить, что даже в отсутствие третичных аминов ОФК частично этерифицируется полиоксипропиленгликолем-1000. Однако даже когда реакция ОФК с ППГ-1000 проводилась в течение 2 часов при  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , конверсия ОФК оставалась низкой. В спектре продукта реакции ОФК с ППГ-1000 также наблюдаются два широких сигнала при химических сдвигах  $-0,15$  и  $-0,27$  м.д., что связано с разной степенью диссоциации ОФК в этом составе. Использование триэтаноламина приводит к дальнейшей этерификации оставшегося ОФК. Увеличение уровня конверсии ОФК, сопровождающее рост температуры синтеза, можно охарактеризовать изменением интегральных интенсивностей (площадей) соответствующих сигналов  $^{31}\text{P}$  ЯМР (рис. 3.23-3.24).

Синтез при более высокой температуре ( $T_{\text{синтеза}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к качественным изменениям структуры АЭФК-6-ППГ-1000, получаемого в этих условиях. Появление двух отчетливых сигналов при  $1,6-1,8$  м.д. отражает тот факт, что полифосфатные структуры образуются совместно с эфирами ОФК при температуре синтеза, превышающей  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

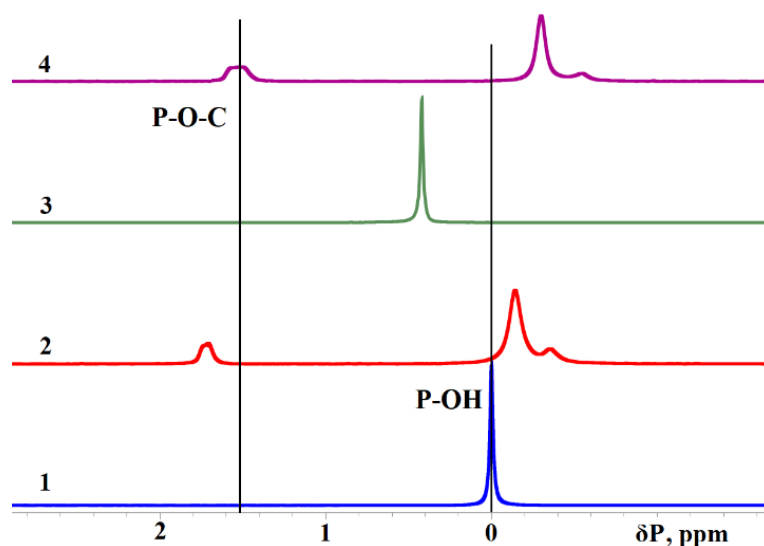


Рисунок 3.22 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры ОФК (1),  $[\text{ОФК}]:[\text{ППГ-1000}]=1:1$  (2),  $[\text{ОФК}]:[\text{ТЭА}]=1:1$  (3), АЭФК-6-ППГ-1000 (4).  $T_{\text{синтеза}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образцов 2, 3 и 4

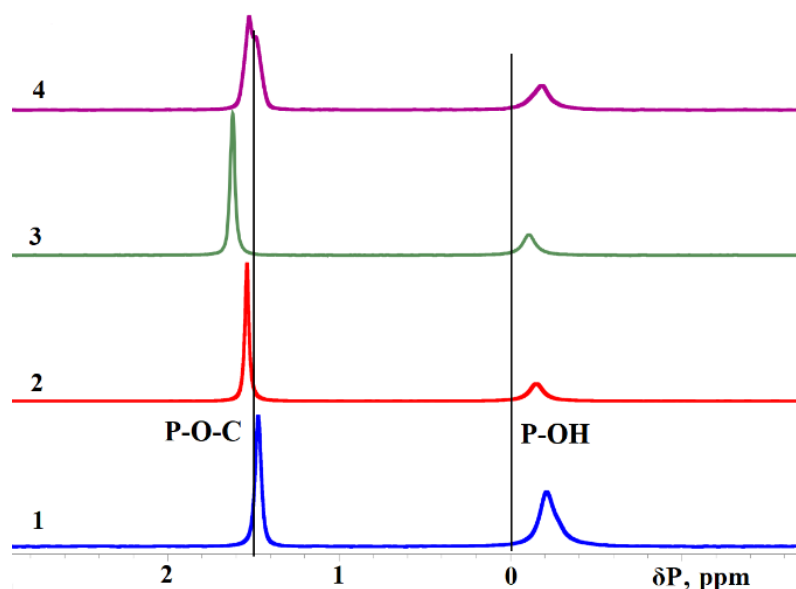


Рисунок 3.23 -  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры АЭФК-6-ППГ-1000, полученных при  $T_{\text{синтеза}}=70$  (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4) °С

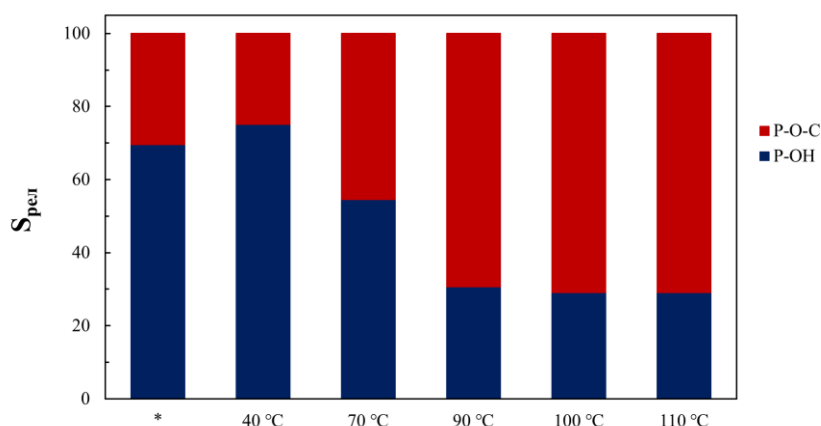


Рисунок 3.24 – Площади пиков, рассчитанных по спектрам  $^{31}\text{P}$  ЯМР для АЭФК-6-ППГ-1000, синтезированных при различных температурах.

\* соответствует составу, полученному при [ОФК]:[ТЭА]=1:1

Соответственно, по мере увеличения степени конверсии ОФК с повышением температуры синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 содержание ионогенных групп в составе АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ увеличивается. Кроме того, в АЭФК-6-ППГ-1000 существенно снижается содержание непрореагировавшего ОФК. В результате наилучшие прочностные характеристики наблюдаются у АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-



ППГ-1000, синтезированного в интервале температур 70–90 °С. (рис. 3.25). При повышении температуры синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 до 100–110 °С прочностные характеристики соответствующего АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ заметно снижаются. Это может быть связано с увеличением вероятности реакций, приводящих к образованию полифосфатных структур в составе АЭФК-6-ППГ-1000, с повышением температуры синтеза.

Структура АЭФК-6-ППГ-1000, определяемая температурой его синтеза, также влияет на термомеханическое поведение соответствующих пленок АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ (рис. 3.26). Наличие непрореагировавшего ОФК в составе АЭФК-6-ППГ-1000, полученного при 40 °С, приводит к некоторой пластификации соответствующего АЭФК-6-ПЭГ-1000-ПУ, которая отражается в значительно более выраженном релаксационном переходе в области 80-100 °С в сравнении с АЭФК-6-ПЭГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-ППГ-1000, полученного при 70 °С. При повышении температуры синтеза АЭФК-6-ППГ-1000 до 110 °С образующиеся в этих условиях полифосфаты способствуют снижению термостойкости АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ.

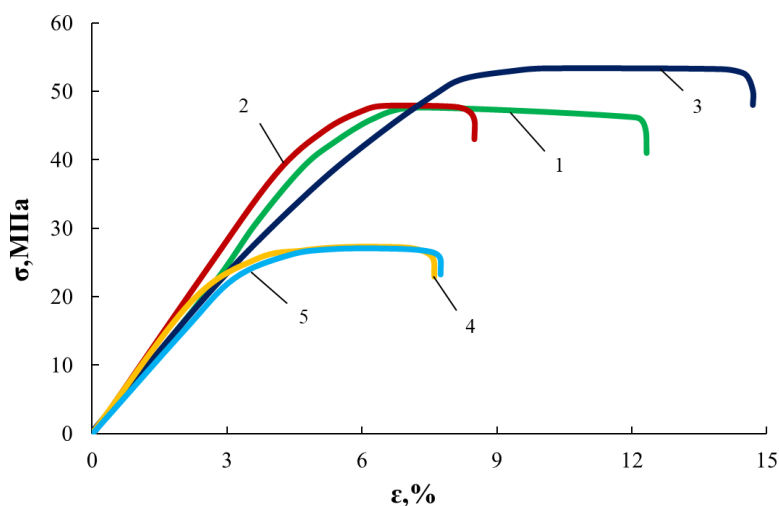


Рисунок 3.25 – Зависимости напряжение – деформация для АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-ППГ-1000, полученных при 40 (1), 70 (2), 90 (3), 100 (4), 110 (5) °С

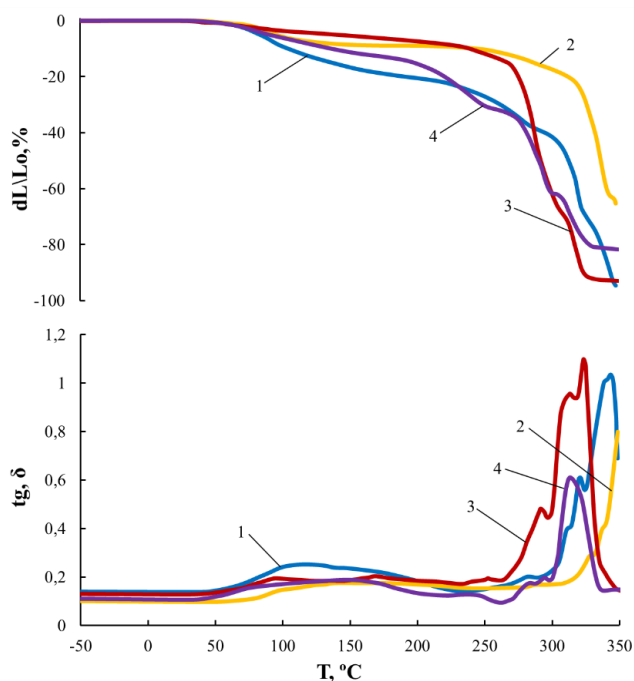


Рисунок 3.26- Кривые ТМА и ДМА ( $\text{tg } \delta$ ) для АЭФК-6-ППГ-1000-ПУ на основе АЭФК-6-ППГ-1000, полученных при 40 (1), 70 (2), 90 (3), 110 (4) °С

### 3.3.2 Исследование реакции этерификации ОФК в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ПЭГ-400 [1-2, 140, 141, 143, 145-147, 157, 158, 160, 162]

В работах [141, 146, 147] была обнаружена и доказана роль ассоциатов третичных аминов и полиоксипропиленгликоля-1000 в каталитически активированной низкотемпературной этерификации ОФК. Согласно проведённым нами исследований [140], использование ПЭГ-400 взамен ПППГ-1000 также даёт возможность синтеза соответствующих аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ПЭГ-400). Это обстоятельство требует объяснения тех химических процессов, которые протекают в ходе синтеза АЭФК-ПЭГ-400.

Согласно анализу ИК-спектра, ОФК вступает в реакцию этерификации полиоксиэтиленгликоля-400 в системе ТЭА–ОФК–ПЭГ-400. При использовании ПЭГ-400 (рис. 3.27) так же, как и в случае ПППГ-1000 [140],

высокоинтенсивные полосы при 880 и 960  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие фосфат-ионам в составе ОФК исчезают и появляются полосы при 950 и 1010  $\text{см}^{-1}$ . О том, что чистой ОФК нет в составе АЭФК-3 – АЭФК-4 можно судить по ИК-спектрам.

Для ОФК характерной является полоса 950  $\text{см}^{-1}$  (связь Р-О в составе Р-О-Н). Для АЭФК-3 – АЭФК-4 эта полоса полностью отсутствует. Для АЭФК-6 полоса 950  $\text{см}^{-1}$  появляется, но с небольшим смещением вправо.

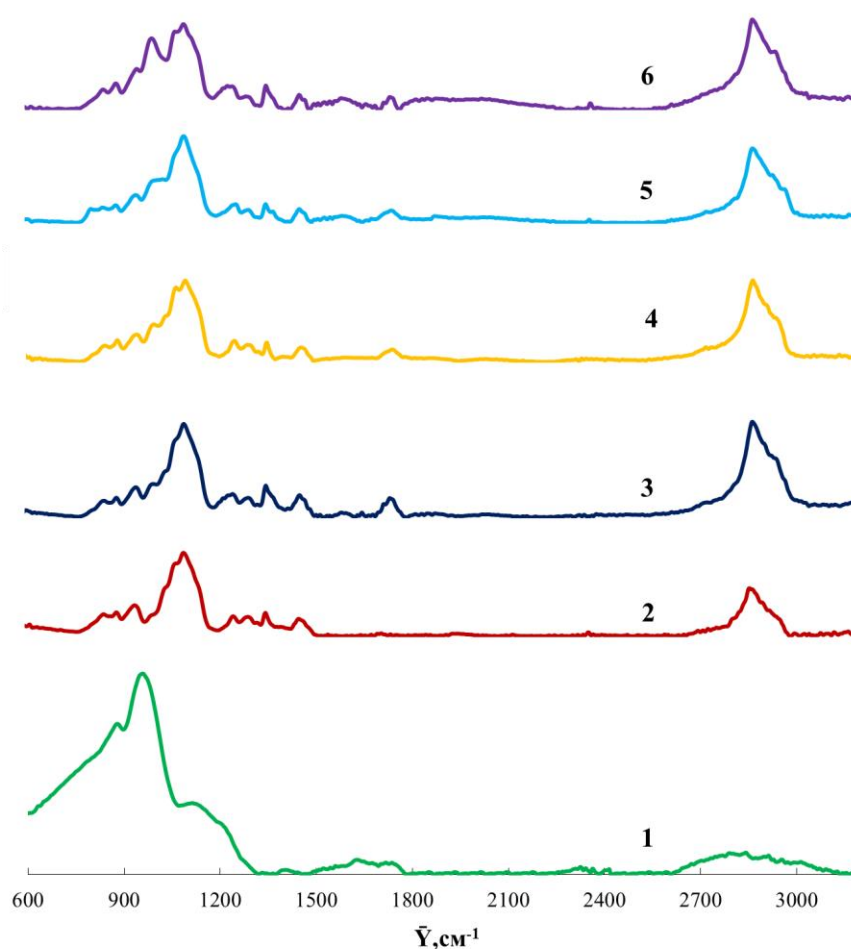


Рисунок 3.27 – ИК-спектры ОФК (1), ПЭГ-400 (2), АЭФК-3-ПЭГ-400 (3), АЭФК-4-ПЭГ-400 (4), АЭФК-5-ПЭГ-400 (5), АЭФК-6-ПЭГ-400 (6)

Были проведены измерения конверсии ОФК в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400. Изменяемыми величинами явились мольный избыток ОФК и ПЭГ-

400 относительно ТЭА в соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]. Изменялась также температура синтеза.

Согласно данным, приведённым на рисунке 3.28, при мольном избытке ОФК относительно ТЭА в 3 раза (кривая 1, мольное соотношение [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:3:3) конверсия ОФК ниже в сравнении с реакционной системой на основе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:3:6. То есть, повышение мольной доли ПЭГ-400 ведёт к росту конверсии ОФК. Для АЭФК-5-ПЭГ-400 (кривая 3) конверсия ОФК оказалась ниже в сравнении с АЭФК-3-ПЭГ-400 (кривая 2).

Если рассмотреть серию синтезов АЭФК-ПЭГ-400 при мольном избытке ПЭГ относительно ТЭА в 5 раз (рис. 3.29), то можно заметить, что с ростом мольного избытка ПЭГ-400 в системе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:(8 – 20) с 8 до 20 конверсия ОФК возрастает с 23 до 46%, то есть практически в 2 раза.

Для подтверждения причастности третичного амина к каталитической этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксиэтиленгликолем-400, триэтаноламин был заменён на триэтиламин (ТЭЛА). Реакцию вели при температуре 60 °С, которая ниже температуры кипения ТЭЛА. Согласно рисунку 3.30, реакция этерификации в этом случае идёт с высокой скоростью, а конверсия ОФК достигает 49%. При повышении температуры до 60 °С ТЭЛА улетает, и реакция этерификации ОФК полиоксиэтиленгликолем уже не идёт. Полученные экспериментальные данные подтверждают необходимость использования третичного амина для осуществления этерификации ОФК полиоксиэтиленгликолем. На том же рисунке 3.30 (кривая 4) представлены временные зависимости конверсии ОФК, где в реакционную систему на основе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:6 был дополнительно введён ППГ-1000 в количестве 0,1 мольного избытка относительно ТЭА. Использование ППГ-1000 в совокупности с ПЭГ-400 привёл к уменьшению конверсии ОФК. То есть, ППГ-1000 в присутствии ПЭГ-400 не принимает участия в каталитическом процессе.

На рисунке 3.31 приведены временные зависимости конверсии ОФК для реакционной системы  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:6$  (АЭФК-5-ПЭГ-400), измеренные при различных температурных условиях синтеза. Оказалось, что температурный режим синтеза от  $T_{\text{синтеза}}=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $T_{\text{синтеза}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению конверсии от 29% до 40%. При дальнейшем повышении температурного режима синтеза до  $T_{\text{синтеза}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$  конверсия ОФК уже превышает 50%.

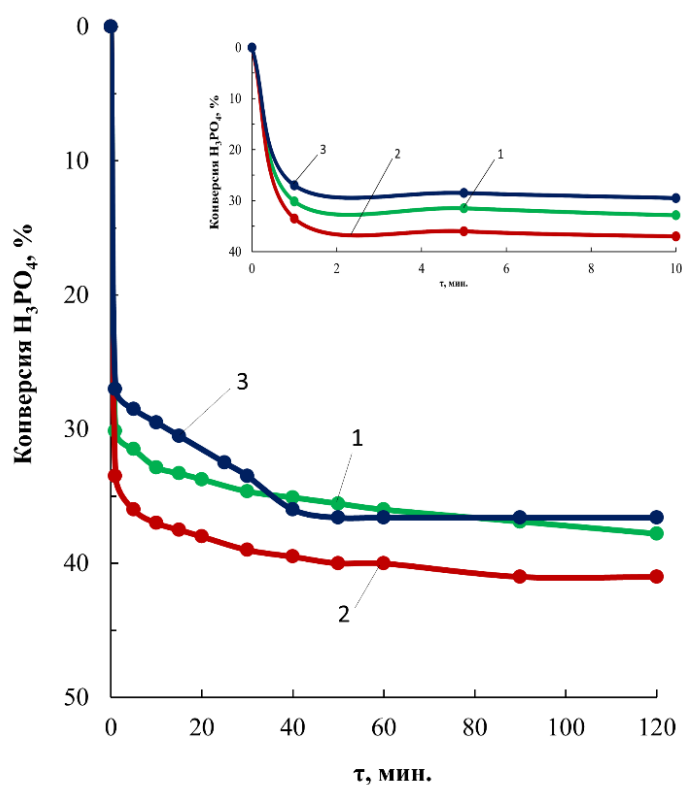


Рисунок 3.28 – Временные зависимости конверсии ОФК для реакционных систем на основе  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:3:3$  (1),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:3:6$  (2),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:6$  (3).  $T_{\text{синтеза}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

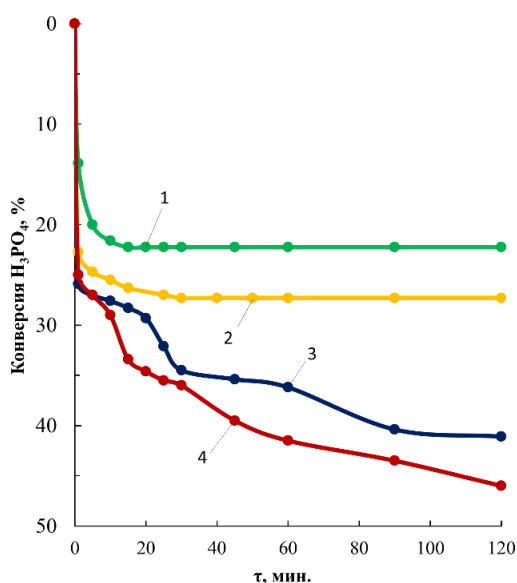


Рисунок 3.29 – Временные зависимости конверсии ОФК для реакционных систем на основе  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:8$  (1),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:10$  (2),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:15$  (3),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:20$  (4).  $T_{\text{синтеза}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

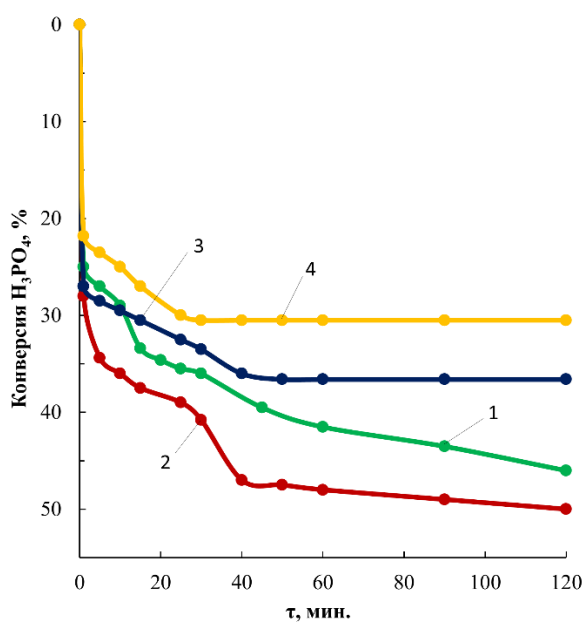


Рисунок 3.30 – Временные зависимости конверсии ОФК для реакционных систем на основе  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:20$  (1),  $[ТЭЛА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:15$  (2),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]=1:5:6$  (3),  $[ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400]:[ППГ-1000]=1:5:6:0,1$  (4).  $T_{\text{синтеза}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

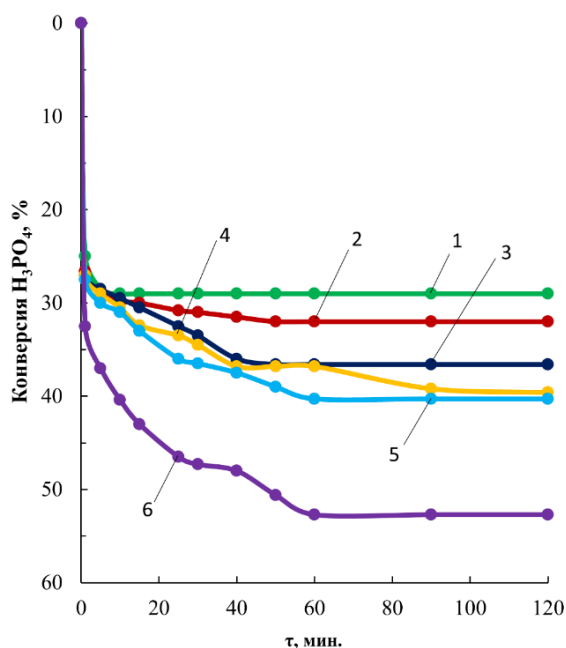


Рисунок 3.31 – Временные зависимости конверсии ОФК для реакционных систем на основе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:6.  $T_{\text{синтеза}} = 40$  (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6) °C

Было установлено, что закономерности расходования фосфорнокислых групп в процессе взаимодействия в системах [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] и [ТЭА]:[ОФК]:[ППГ-1000] заметно различаются. Для ТЭА – ОФК – ППГ-1000 характерна высокая конверсия ОФК, а скорость реакции при 80 °C находится в пределах  $0,0015 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . При повышении температуры до 100 °C скорость скачкообразно растёт до  $0,0115 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , то есть более чем в 7 раз.

В случае системы ТЭА – ОФК – ПЭГ-400 реакция идёт с более высокой скоростью, но с меньшей конверсией ОФК. Так, при мольных соотношениях [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:3:3, 1:3:6 и 1:5:6 конверсия ОФК уже на первой минуте реакции практически выходит на плато и составляет от 27 до 33,5%.

При увеличении в реакционной системе [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:(8–20) мольного избытка ПЭГ-400 относительно ТЭА ([ПЭГ-400]:[ТЭА]) с 8 до 20 изменяется характер зависимости конверсии ОФК от мольного соотношения [ПЭГ-400]:[ТЭА] (рис. 3.32). С увеличением соотношения [ПЭГ-

400]:[ТЭА] с 6 до 8 значения конверсии уменьшаются с 36% до 22%, но при последующем повышении [ПЭГ-400]:[ТЭА] с 8 до 20 конверсия ОФК растёт до 46%.

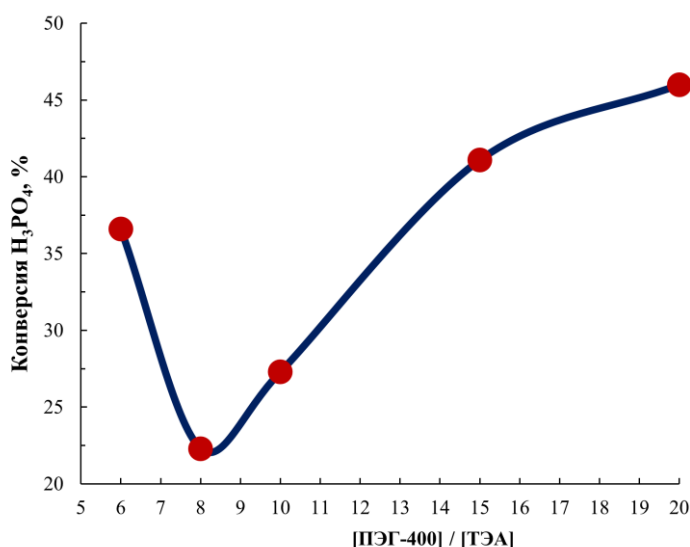


Рисунок 3.32 – Зависимость конверсии ОФК от мольного соотношения  $[\text{ПЭГ-400}]:[\text{ТЭА}]$  на конечной стадии взаимодействия в системе  $[\text{ТЭА}]:[\text{ОФК}]:[\text{ПЭГ-400}] = 1:5:(8-20)$

Результаты кинетических исследований позволяют сделать вывод о том, что ПЭГ-400 аналогично ППГ-1000 принимает участие в каталитически активированной третичным амином реакции этерификации ОФК. Для реакционной системы ТЭА–ОФК–ПЭГ-400 возможно взаимодействие по схеме, приведённой на рисунке 3.33, согласно которой ОФК одновременно участвует в реакции этерификации с ТЭА и ПЭГ-400. После полного вовлечения ТЭА в реакцию этерификации, избыток ОФК не реагирует с терминальными гидроксильными группами АЭФК–ПЭГ-400 и оставшимся количеством ПЭГ-400.

При построении химической структуры АЭФК–ПЭГ-400, приведённой на рисунке 3.33, учитывалась возможность отрыва протона от оставшейся в непрореагировавшем состоянии фосфорнокислой группы. Отрыв протона может происходить благодаря способности макроцепи ПЭГ-400



сворачиваться в краун-конформацию и захватывать в сформированную полость протон.

Кроме того, благодаря проведённым кинетическим исследованиям можно полагать, что для всех АЭФК-(3–9)-ПЭГ-400 их химическое строение независимо от использованного мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] при их синтезе будет соответствовать структуре, приведённой на рисунке 3.33.

Вместе с тем, закономерности изменения значений плотности АЭФК-(3–9)-ПЭГ-400 и их поверхностного натяжения (раздел 3.2.2 и 3.2.3, рисунки 3.13 и 3.16) позволяют судить о возможности непрореагировавшего ОФК встраиваться в структуру АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 за счёт специфических ассоциативных взаимодействий. Так, для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 в отличие от АЭФК-(3–6)-ППГ-1000 с увеличением мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] поверхностное натяжение растёт. То есть, повышение мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] не ведёт к возрастанию содержания ионогенных групп в составе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400. Однако, при этом наблюдается заметное возрастание плотности АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 с ростом мольного соотношения [ОФК] / [ТЭА].

Как было показано в разделе 3.2.3 (рис. 3.16) плотность АЭФК-6-ПЭГ-400 при мольном соотношении  $[ОФК] / [ТЭА] \geq 5$  начинает резко возрастать аналогично закономерностям роста плотности раствора ОФК в воде с ростом содержания ОФК (рис. 3.16). Возрастание плотности ОФК обусловлено сильным ассоциативным взаимодействиям, характерным для *орто*-фосфорной кислоты.

Таким образом, для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 характерно образование структуры, приведённой на рисунке 3.33. Благодаря особенностям строения АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 *орто*-фосфорная кислота вовлекается в формирование устойчивых ассоциатов и кластеризацию в матрице АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400.

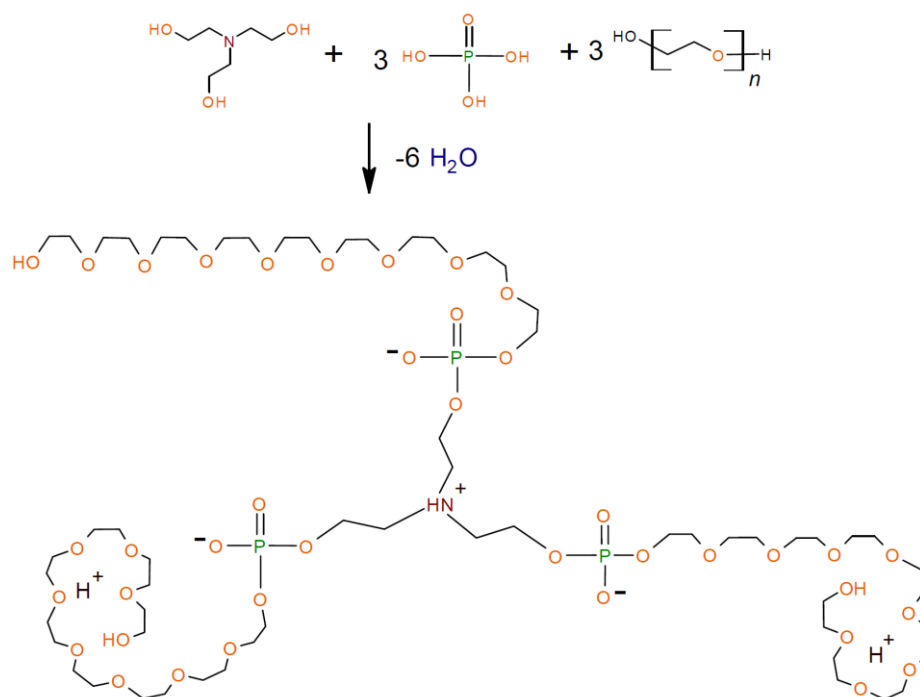


Рисунок 3.33 – Схема синтеза АЭФК-ПЭГ-400

В подтверждение сделанных выводов были произведены измерения размера частиц АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 в воде (рис. 3.34) и в ацетоне (рис. 3.35). Размеры частиц максимальны для АЭФК-4-ПЭГ-400 вследствие того, что весь ОФК прореагировал с ТЭА. Остатки ОФК прочно ассоциированы со структурой АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400. Судя по относительно большому размеру АЭФК-4-ПЭГ-400, *орто*-фосфорная кислота ещё остаётся в её структуре и не диффундирует в воду. Размеры АЭФК-5-ПЭГ-400, полученного с более высоким содержанием ОФК в сравнении с АЭФК-4-ПЭГ-400, уменьшаются благодаря тому, что часть не прореагировавшего ОФК перестаёт удерживаться ассоциативными взаимодействиями в структуре АЭФК-5-ПЭГ-400 и переходит в окружающую её водную среду. Таким образом, количество ассоциированной в структуре АЭФК-5-ПЭГ-400 *орто*-фосфорной кислоты не превышает двух молекул ОФК.

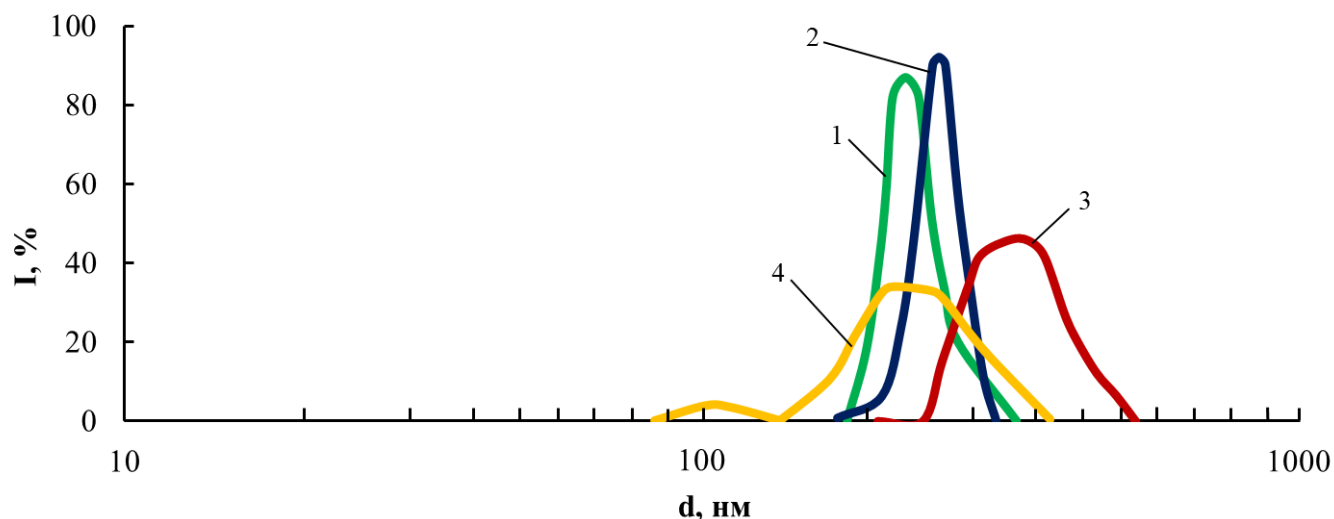


Рисунок 3.34 – Распределение по размерам частиц ПЭГ-400 (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3) и АЭФК-5-ПЭГ-400 (4) в водной среде

В среде ацетона закономерность увеличения размера частиц АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 и изменения ширины кривой распределения по размерам с повышением мольного соотношения [ОФК]:[ТЭА] хорошо выражена.

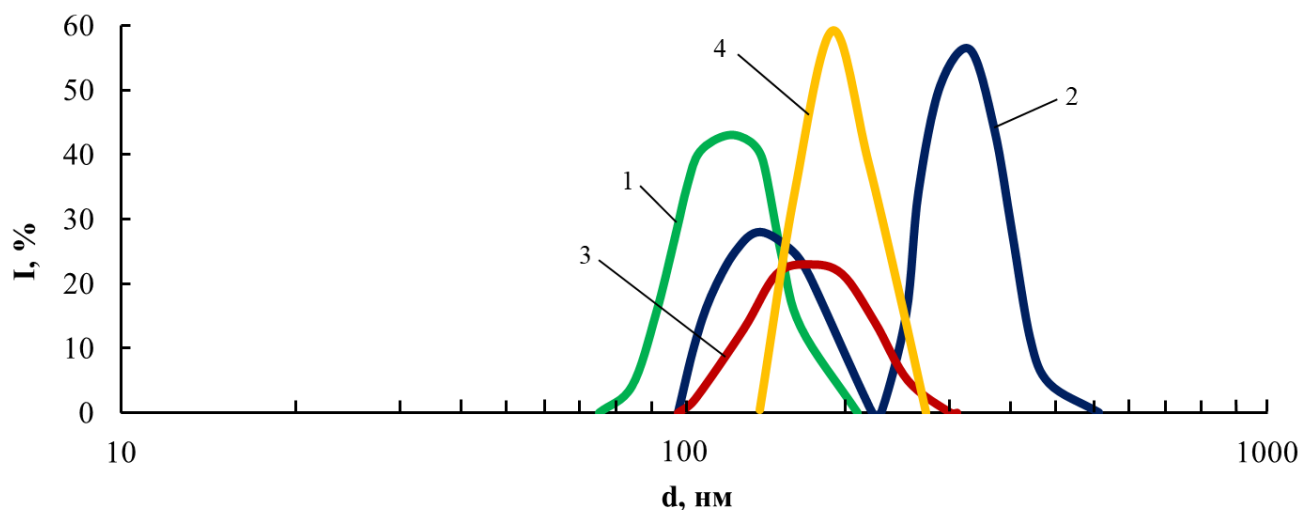


Рисунок 3.35 – Распределение по размерам частиц ПЭГ (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3) и АЭФК-5-ПЭГ-400 (4) в среде ацетона

Полученные результаты коррелируют также с данными термогравиметрического анализа (рис. 3.36). Наиболее высокая

термостойкость наблюдается для ПЭГ-400, наименьшая для раствора ОФК в ПЭГ-400. Однако, для раствора ОФК в ПЭГ-400 наблюдается наибольший коксовый остаток, составляющий 40 мас.%. Для АЭФК-3-ПЭГ-400 термостабильность мало отличается от ПЭГ-400. То есть ТЭА полностью прореагировала с ОФК, а ОФК в ассоциированном состоянии здесь не присутствует. Как было показано выше, АЭФК-6-ПЭГ-400 уже содержит одну избыточную не ассоциированную в структуру АЭФК-6-ПЭГ-400 молекулу ОФК. Это обстоятельство приводит к заметному понижению термостабильности АЭФК-6-ПЭГ-400.

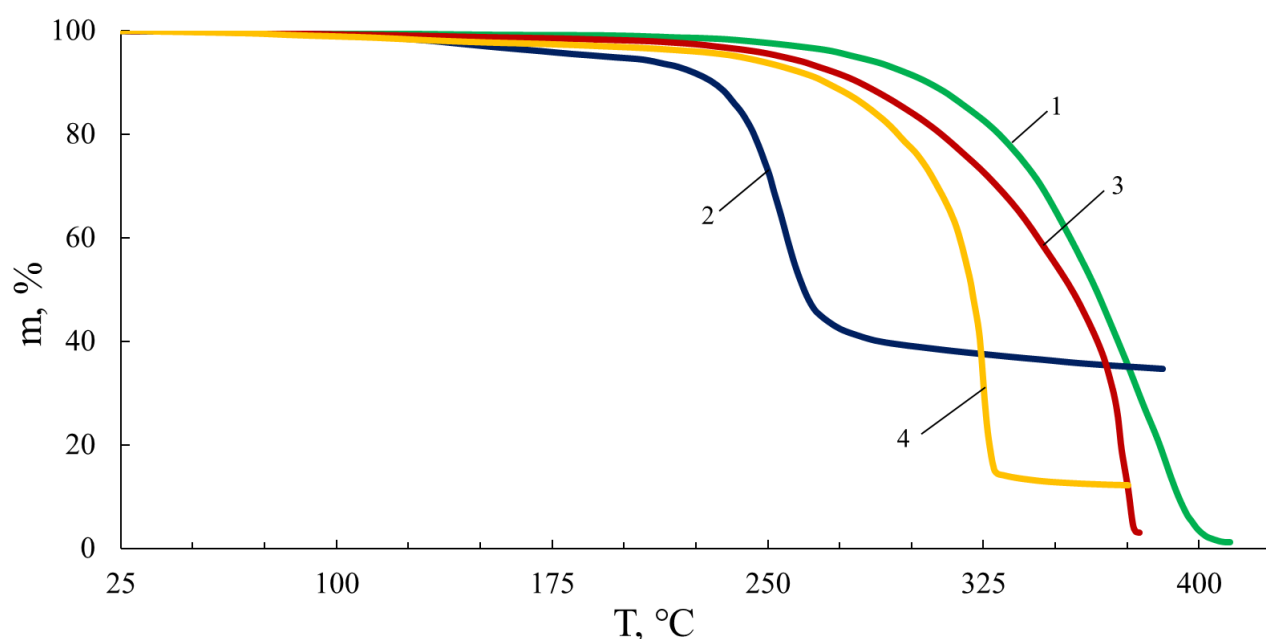


Рисунок 3.36 – Кривые ТГА для ПЭГ (1), ПЭГ-ОФК (2), АЭФК-3-ПЭГ (3), АЭФК-6-ПЭГ (4) в атмосфере азота

Дальнейшие исследования были связаны с использованием спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{31}\text{P}$  ЯМР (рис. 3.37-3.38). На спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР для ОФК проявляется один узкий резонансный сигнал на протонах с химическим сдвигом  $\delta=4.7$  м.д. (рис. 3.37). Для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 сигнал протонов фосфорно-кислых групп смещается с  $\delta=7$  м.д. для АЭФК-3-ПЭГ-400 и до  $\delta=8$  м.д. для АЭФК-5-ПЭГ-400. Для АЭФК-4-ПЭГ-400 и АЭФК-5-ПЭГ-400 этот сигнал расширяется за счёт его расщепления. С увеличением мольной доли

ОФК при синтезе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 наблюдается также изменение формы и смещение в более слабое поле (на 0.5 м.д.) малоинтенсивных резонансных сигналов с химическим сдвигом  $\delta=3.7$  м.д., соответствующих протону в составе гидроксильных групп ПЭГ-400. Анализ  $^1\text{H}$  ЯМР спектров позволяет подтвердить сделанный ранее вывод о том, что *орто*-фосфорная кислота перестаёт существовать в составе аминоэфиров ОФК в исходном состоянии. Фосфат-ионы в составе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 вовлекают в ассоциативные взаимодействия непрореагировавшие молекулы ОФК. Смещение сигнала протонов в область слабого магнитного поля с наибольшей вероятностью является следствием их захвата полостью, сформированной открыто-цепным аналогом краунм-эфира, которым является ПЭГ-400 в соответствии со схемой, приведённой на рисунке 3.33.

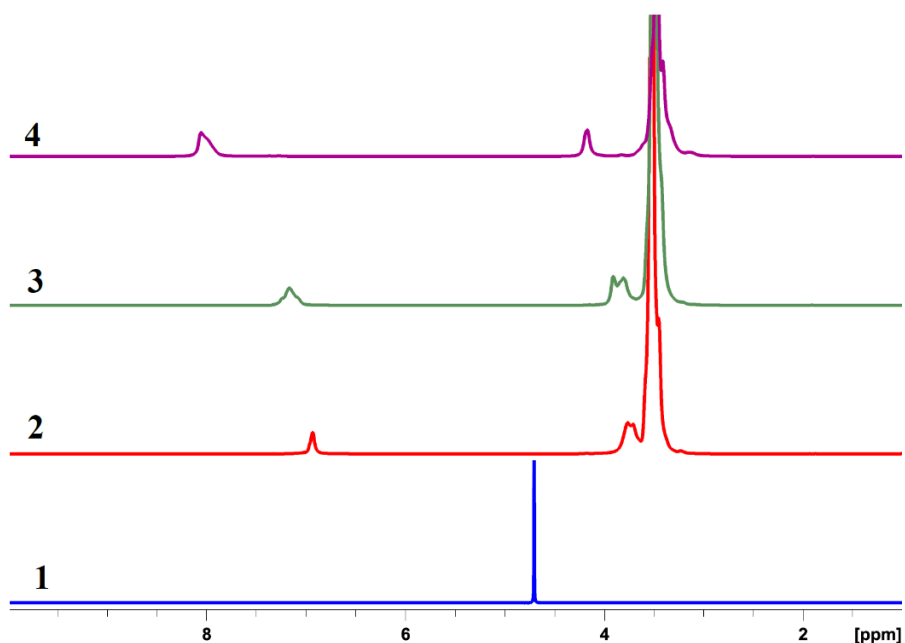


Рисунок 3.37 – Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для ОФК (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3), АЭФК-5-ПЭГ-400 (4)

На  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах (рис. 3.38) АЭФК-(3–4)-ПЭГ-400 наблюдаются интенсивные резонансные сигналы ядер  $^{31}\text{P}$  при  $\delta = -1.4$  м.д. в составе ОФК и слабые сигналы, соответствующие  $^{31}\text{P}$  в составе фосфат-ионов при  $\delta = -1.5$  м.д.

Результаты кинетических исследований, согласно которым в процессе синтеза АЭФК-(3–4)-ПЭГ-400 наблюдается относительно низкая конверсия фосфорнокислых групп подтверждается также низкой интенсивностью сигналов в области  $\delta = 0.7$  м.д., соответствующих связи Р-О-С. По мере повышения содержания ОФК до АЭФК-5-ПЭГ-400 сигнал, соответствующий связи Р-О-С смещается до  $\delta = 1.0$  м.д. Происходит также смещение сигналов, соответствующих  $^{31}\text{P}$  в составе фосфат-ионов в более сильное поле, а сигнала ядер  $^{31}\text{P}$  в составе ОФК в более сильное поле. Такое смещение сигналов и их расщепление в области  $\delta = 0.7$  м.д. отражает вовлечение ОФК не только в химические, но и в специфические ассоциативные взаимодействия.

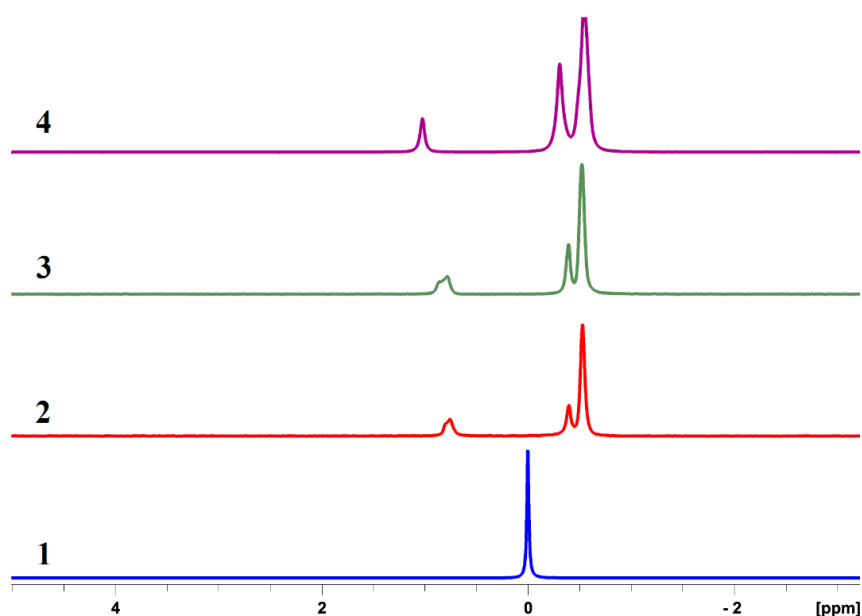


Рисунок 3.38 – Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР для ОФК (1), АЭФК-3-ПЭГ-400 (2), АЭФК-4-ПЭГ-400 (3) и АЭФК-5-ПЭГ-400 (4)

Для того, чтобы оценить влияние температурных условий синтеза на строение АЭФК-5-ПЭГ-400 и получаемых с их использованием АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ были проведены исследования поверхностно-активных свойств АЭФК-5-ПЭГ-400 (рис. 3.39), синтезированных при разных температурах и паропроницаемость соответствующих АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (рис. 3.40).

Оказалось, что повышение температуры синтеза АЭФК-5-ПЭГ-400 и, соответственно, конверсии ОФК, сопровождается некоторым понижением их поверхностного натяжения и ККМ (рис. 3.39). Повышение значений поверхностного натяжения для АЭФК-5-ПЭГ-400, полученных в температурном интервале 90–110 °С с наибольшей вероятностью обусловлено тем, что рост значений конверсии ОФК влечёт за собой повышение содержания ионогенных фосфат-ионов, понижая таким образом количество ассоциированной формы ОФК в составе АЭФК-5-ПЭГ-400. Понижение ассоциированной ОФК, в свою очередь, ведёт к уменьшению показателей паропроницаемости для соответствующих АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (рис. 3.40).

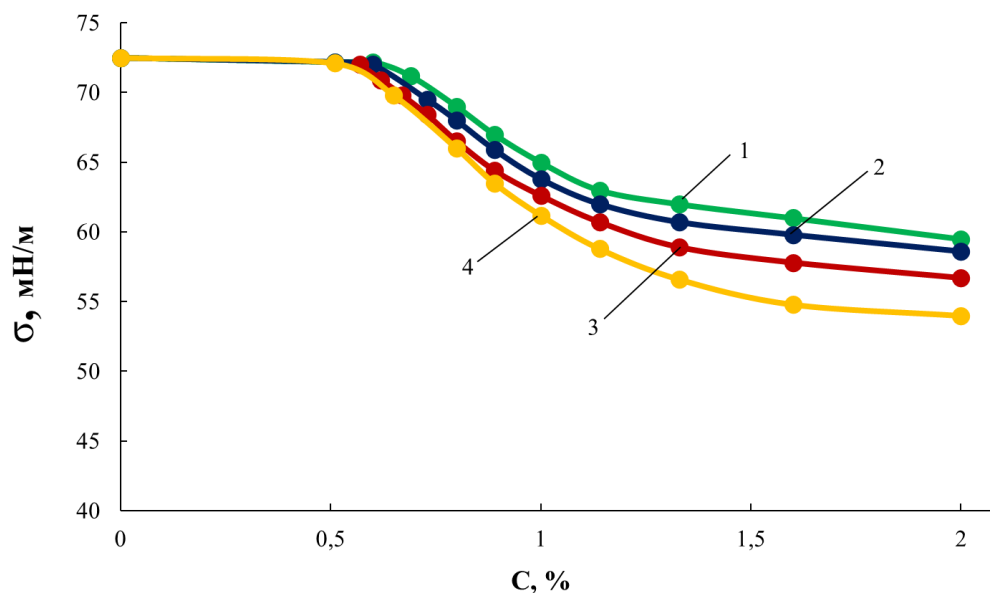


Рисунок 3.39 – Изотермы поверхностного натяжения для АЭФК-5-ПЭГ-400, полученных при температурах 80 (1), 90 (2), 100 (3) и 110 (4) °С

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что ассоциированная форма ОФК, встроенная в структуру АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, оказывает значительное влияние на диффузию воды сквозь этот полимер. Подтверждением таких выводов является также двукратное понижение коэффициента паропроницаемости со значений  $WVP=3890$  г/см<sup>2</sup> для АЭФК-

5-ПЭГ-400-ПУ, полученных при 80 °С и мольном соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:6 до значений  $WVP=1920$  г/см<sup>2</sup> за 24 часа для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ, полученных при 80 °С и мольном соотношении [ТЭА]:[ОФК]:[ПЭГ-400] = 1:5:20. Как было показано на рисунке 3.30, повышение мольной доли ПЭГ относительно ТЭА при синтезе АЭФК-5-ПЭГ-400 ведёт к заметному повышению конверсии ОФК и, соответственно понижению содержания ОФК в ассоциированном состоянии.

Соответственно изменению особенностей структурной организации АЭФК-5-ПЭГ-400, полученных при различных температурных условиях, изменяются также особенности надмолекулярной организации полученных с их использованием АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (рис. 3.42).

Внедрение ОФК в структуру АЭФК-ПЭГ-400 за счёт ассоциативных взаимодействий оказывает значительное влияние на надмолекулярную организацию полиуретанов, полученных с их использованием. Так, для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ на основе АЭФК-5-ПЭГ-400 полученных при 100 °С и 110 °С, где практически отсутствует ОФК в ассоциированной форме, температуры релаксационных переходов находятся в области 75 °С для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (100 °С, кривая 2) и в области 115 °С для АЭФК-5-ПЭГ-400 (110°С, кривая 3). С наибольшей вероятностью эти релаксационные переходы обусловлены разрушением кластеров фосфат-ионов. В случае АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (80 °С, кривая 1) внедрение ОФК в виде ассоциатов также способствует образованию кластерных структур. Но в этом случае такие кластерные структуры обладают меньшей прочностью и распадаются уже при 20 °С.



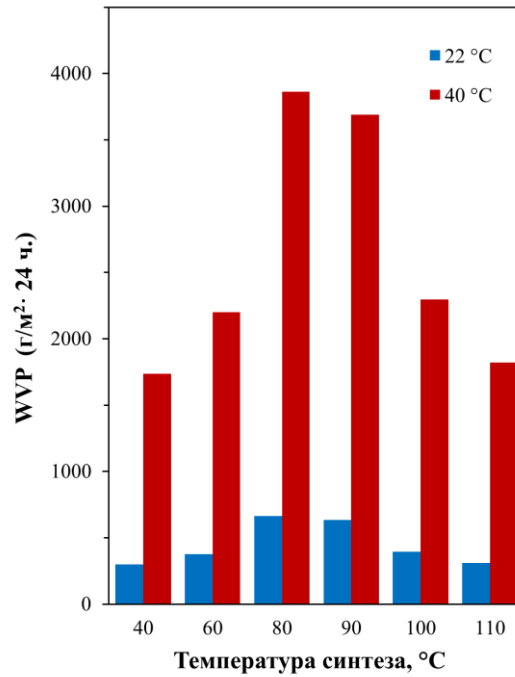


Рисунок 3.40 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ на основе АЭФК-5-ПЭГ-400, полученных при различной температуре их синтеза

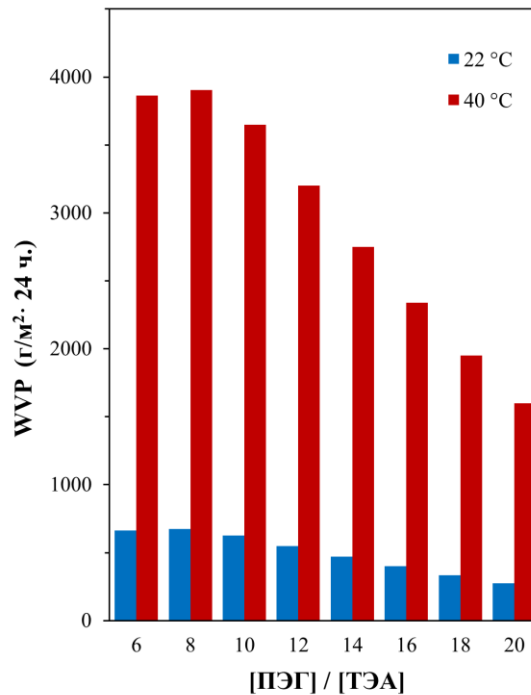


Рисунок 3.41 – Коэффициенты паропроницаемости для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ в зависимости от мольного соотношения [ПЭГ]:[ТЭА], использованного в процессе синтеза АЭФК-ПЭГ-400

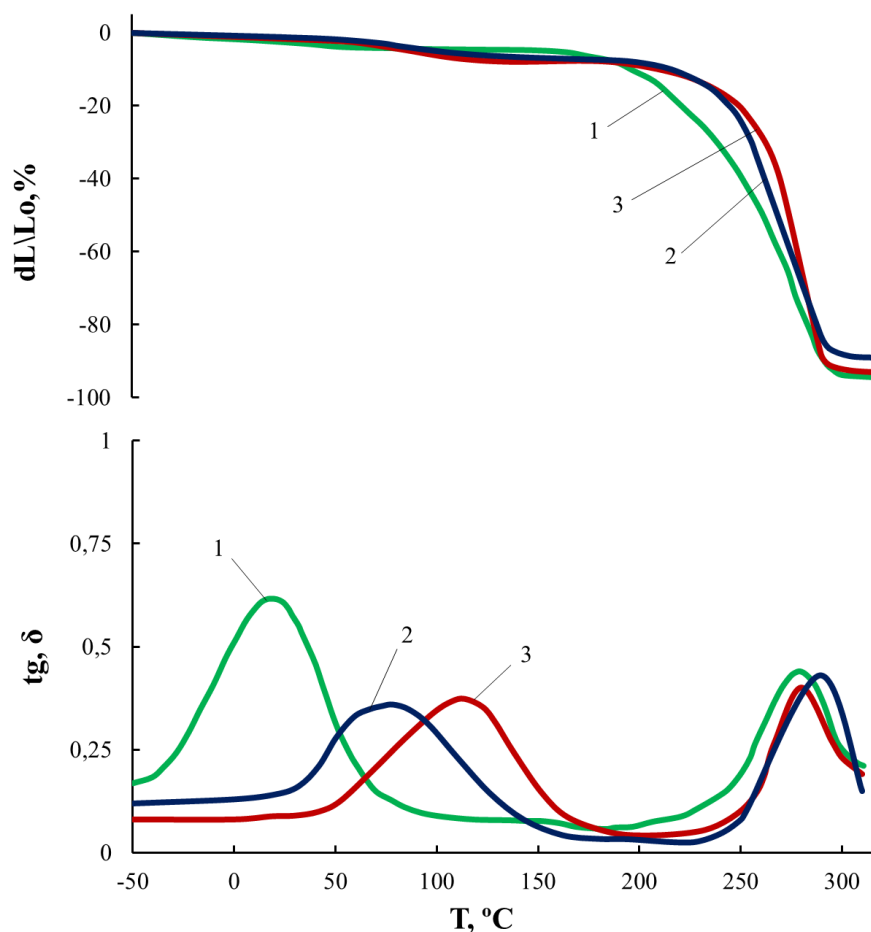


Рисунок 3.42 – Кривые ТМА и ДМА ( $\text{tg } \delta$ ,  $\sigma$ ) для АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ на основе АЭФК-5-ПЭГ-400, полученных при 80 (1), 100 (2) и 110 (3) °С

Следует отметить, что предполагаемые кластерные структуры не оказывают заметного влияния на деформационное поведение полиуретанов в областях высокотемпературных релаксационных переходов. Судя по результатам измерения коэффициентов паропроницаемости (рис. 3.41), образующиеся в АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ кластерные структуры препятствуют диффузии молекул воды. Однако, в случае АЭФК-5-ПЭГ-400-ПУ (80 °С, кривая 1) кластерные структуры разрушаются уже при 20 °С. И по этой причине при 40 °С благодаря разрушению кластерных структур, но высокому содержанию ионогенных групп в этом случае наблюдаются высокие диффузионные характеристики для молекул воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:*

1. На основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной (АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400) и гидрофобной (АЭФК-(3–6)-ППГ-1000) природы, получены полиуретановые иономеры в качестве селективного слоя первапорационных мембран. Установлено, что паропроницаемость и индекс первапорационного разделения для смесей изопропанол – вода возрастают с увеличением ионогенных групп в составе АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ и связаны с кластеризацией фосфат-ионов.
2. Изучена реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем-1000 в широком температурном интервале в присутствии третичных аминов. Показано, что реакция протекает при относительно низких температурах, повышение температуры до 100 °С ведёт к преимущественному образованию полифосфатов.
3. Установлено, что содержание нелетучих компонентов в составе растворов уретанобразующей системы на основе АЭФК-6-ППГ-1000 и ПИЦ оказывает значительное влияние на надмолекулярную организацию, морфологию поверхности, физико-механические свойства и паропроницаемость полиуретанов.
4. Показано, что благодаря гидрофильности полиоксиэтиленгликоля-400 и присутствию в составе АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ ионогенных групп усиливается диффузия молекул воды и достигаются значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ в сравнении с АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ. Полиуретановые мембраны проявляют высокую производительность, возрастающую с повышением содержания ионогенных групп в их составе.

5. Установлено, что склонность к образованию мицеллярных структур для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 заметно понижается с повышением мольной доли ОФК при их синтезе. Непрореагировавшая *орто*-фосфорная кислота может образовывать ассоциаты с фосфат-ионами в структурах АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400 и АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ.

6. Высокие прочность и термостабильность, характерные для АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ, делают такие полиуретаны перспективными материалами в качестве селективного слоя композитных мембран, используемых для первапорационного разделения смесей изопропанол – вода.

**Перспективным направлением дальнейших работ** является модификация структуры аминоэфиров орто-фосфорной кислоты для усиления их ионогенности и диффузионных характеристик.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Давлетбаева, И.М. Термическое поведение полиуретановых иономеров на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.Р. Фазлыев, И.Н. Закиров, Р.С. Давлетбаев, С.В. Ефимов, В.В. Клочков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 8–20.
2. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of *ortho*-phosphoric acid / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Advance – 2019. – Vol. 9. – P. 18599-18608.
3. Das, A. A brief discussion on advances in polyurethane applications / A. Das, P. Mahanwar // Adv. Ind. and Eng. Polymer Res. –2020. – Vol. 3. – P. 93–101.
4. Ahmadi, Y. Recent advances in polyurethanes as efficient media for thermal energy storage / Y. Ahmadi, K.-H. Kim, S. Kim, M. Tabatabaei // Energy Storage Materials. – 2020. – Vol. 30. – P. 74-86.
5. Khatoon, H. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective / H. Khatoon, S. Iqbal, M.Irfan, A.Darda, N. K.Rawat // Progress in Organic Coatings. – 2021. – Vol. 154. – P. 106124
6. Wang, C. Functional-modified polyurethanes for rendering surfaces antimicrobial: An overview / C.Wang, C. Mu, W.Lin, H.Xiao // Advances in Colloid and Interface Science – 2020. – Vol. 283. – P. 102235
7. Yang, A.-H. A novel Schiff-base polyphosphate ester: Highly-efficient flame retardant for polyurethane elastomer / A.-H. Yang, C. Deng, H. Chen, Y.-X.Wei, Y.-Z. Wang // Polymer Degradation and Stability – 2017. – Vol. 144. – P. 82

8. Yin, X. Halogen-free instinct flame-retardant waterborne polyurethanes: composition, performance, and application / X.Yin, L.Li, H.Pang, Y. Luo, B. Zhang // RSC Adv. – 2022. – Vol. 12. – № 23 – P. 14509–14520.
9. Dutta, A. S. 2 - Polyurethane Foam Chemistry / A. S. Dutta // Recycling of Polyurethane Foams. Plastics Design Library – 2018. – P. 17–27.
10. Grady, B.P. in Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application / B.P. Grady, S.L. Cooper // Blackie Academic & Prof. – 1997, – Ch. 2.
11. Eisenberg, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach / A. Eisenberg // Macromolecules. – 1970. – Vol. 3. – № 2. – P. 147-154.
12. Tadano, K. Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers / K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano // Macromolecules. – 1989. – Vol. 22. – № 1. – P. 226-233.
13. Eisenberg, A. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers / A. Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23. – № 18. – P. 4098-4107.
14. Nyrkova, I.A. Microdomains in block copolymers and multiplets in ionomers: parallels in behavior / I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov, M. Doi // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – № 14. – P. 3601-3610.
15. Semenov, A.N. Polymers with Strongly Interacting Groups: Theory for Nonspherical Multiplets / A.N. Semenov, I.A. Nyrkova, A.R. Khokhlov // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – № 22. – P. 7491-7500.
16. Kirkmeyer, B.P. Spherical and vesicular ionic aggregates in Zn-neutralized sulfonated polystyrene ionomers / B.P. Kirkmeyer, R.A. Weiss, K.I. Winey // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. – 2001. – Vol. 39. – № 5. – P. 477-483.
17. Zhou, N.C. Reconciling STEM and X-ray Scattering Data To Determine the Nanoscale Ionic Aggregate Morphology in Sulfonated Polystyrene Ionomers / N.C. Zhou, C.D. Chan, K.I. Winey // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – № 16. – P. 6134.

18. Tadano, K. Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers / K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano // *Macromolecules*. – 1989. – Vol. 22. – № 1. – P. 226-233.
19. Krol, P. Structures, properties and applications of the polyurethane ionomers / P. Krol, B. Krol // *Journal Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 73–87.
20. Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers / P. Krol // *Progress in Materials Science* – 2007. – Vol. 52. – № 6. – P. 915-1015.
21. Akindoyo, J. O., Polyurethane types, synthesis and applications – a review / J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A.R. Yuvaraj // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – № 115. – P. 114453–114482.
22. Jaudouin O., Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications / O. Jaudouin, J. J. Robin, J. M. Lopez-Cuesta, D. Perrin, C. Imbert // *Polym. Int.* – 2012. – Vol. 61. – P. 495–510.
23. Fragiadakis, D. Molecular mobility, ion mobility, and mobile ion concentration in poly(ethylene oxide)-based polyurethane ionomers / D. Fragiadakis, S. Dou, R. H. Colby, J. Runt // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – № 15. – P. 5723–5728.
24. Buruiana, T. Polyurethane cationomers containing anthryl and nitroaromatic chromophores / T. Buruiana, A. Airinei, E. C. Buruiana, G. Robila // *Eur. Polym. J.* – 1997. – Vol. 33. – № 6. – P. 877–880.
25. Charnetskaya, A.G. Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline caller / A.G. Charnetskaya, G. Polizos, V.I. Shtompel, E.G. Privalko, Y.Y. Kercha and P. Pissis // *Eur. Polym. J.* – 2003. – Vol. 39. – № 11. – P. 2167–2174.
26. Zhu, Y. Shape memory effect and reversible phase crystallization process in SMPU ionomer / Y. Zhu, J. L. Hu, K. F. Choi, Q. H. Meng, S. J. Chen, K. W. Yeung // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 19. – № 4. – P. 328–333.

27. Zhu, Y. Shape memory ber spun with segmented polyurethane ionomer / Y. Zhu, J. L. Hu, J. Lu, L. Y. Yeung, K. W. Yeung // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 19. – № 12. – P. 1745–1753.
28. Raasch, J. Characterization of polyurethane shape memory polymer processed by material extrusion additive manufacturing / J. Raasch, M. Ivey, D. Aldrich, D. S. Nobes, C. Ayranci // *Additive Manufacturing* – 2015. – Vol. 8. – P. 132–141.
29. Wang, C.C. Chemically induced morphing in polyurethane shape memory polymer micro bers/springs / C.C. Wang, Y. Zhao, H. Purnawali, W.M. Huang, L. Sun, // *React. Funct. Polym.* – 2012. – Vol. 72. – P. 757–764.
30. Casado, U.M. Composite lms based on shape memory polyurethanes and nanostructured, polyaniline or cellulose–polyaniline particles / U. M. Casado, R.M. Quintanilla, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich // *Synth. Met.* – 2012. – Vol. 162. – P. 1654–1664.
31. Chen, J. Carbon nanotube network structure induced strain sensitivity and shape memory behavior changes of thermoplastic polyurethane / J. Chen, Z. X. Zhang, W. B. Huang, J. L. Li, J. H. Yang, Y. Wang, Z. W. Zhou, J. H. Zhang // *Mater. Des.* – 2015. – Vol. 69. – P. 105–113.
32. Gu, S. Carbon nanotube–polyurethane shape memory nanocomposites with low trigger temperature / S. Gu, B. Yan, L. Liu, J. Ren // *Eur. Polym. J.* – 2013. – Vol. 49. – P. 3867–3877.
33. Peponi, L. Synthesis and characterization of PCL–PLLA polyurethane with shape memory behavior / L. Peponi, I. Navarro-Baena, A. Sonseca, E. Gimenez, A. Marcos-Fernandez, J. M. Kenny // *Eur. Polym. J.* – 2013. – Vol. 49. – P. 893–903.
34. Takahashi T., Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers / T. Takahashi, N. Hayashi, S. Hayashi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996, – Vol. 60. – P. 1061–1069.



35. Takahara, A. Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. II. In vitro hydrolytic degradation and lipod sorption // A. Takahara, R. W. Hergenrother, A. J. Coury, S. L. Cooper // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1992. – Vol. 26. – P. 801–818.
36. Yamada, M. Synthesis and properties of polyurethanes containing phosphatidylcholine analogues in the polymer backbone / M. Yamada, Y.J. Li, T. Nakaya // *Macromol. Rapid Commun.* – 1995. – Vol. 16. – № 1. – P. 25–30.
37. Li, Y.J. Synthesis and Hemocompatibilities of New Segmented Polyurethanes and Poly(urethane urea)s with Poly(butadiene) and Phosphatidylcholine Analogues in the Main Chains and Long-Chain Alkyl Groups in the Side Chains / Y. J. Li, N. Nakamura, Y. F. Wang, M. Kodama, T. Nakaya // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 1570–1577.
38. Zhang, L. Weiss, Perspective: Ionomer Research and Applications / L. Zhang, N. R. Brostowitz, K. A. Cavicchi // *Macromol. React. Eng.* – 2014. – Vol. 8. – P. 81–99.
39. Narayan, R. Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters / R. Narayan, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, N.N. Mallikarjuna, T.M. Aminabhavi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 99. – P. 368–80.
40. Nakayama, Y. Synthesis and properties of cationic ionomers from poly(ester-urethane)s based on polylactide / Y. Nakayama, Y. Inaba, Y. Toda, R. Tanaka, Z. Cai, T. Shiono, H. Shirahama, C. Tsutsumi // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – P. 4423–4428.
41. Wang, X. Polyurethanes Modified by Ionic Liquids and Their Applications / X. Wang, Z. Zhao, V. Zhang, Y. Liang Y, Y. Liu // *International Journal of Molecular Sciences* – 2023. – Vol. 24 – № 14. – P. 11627.
42. Bullermann, J. Synthesis and characterization of polyurethane ionomers with trimellitic anhydride and dimethylol propionic acid for waterborne self-

- emulsifying dispersions / J. Bullermann, R. Spohnholz, S. Friebe, S.T. Tunga // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 52. – P. 680–690.
43. Zhou, X. Correlation of raw materials and waterborne polyurethane properties by sequence similarity analysis / X. Zhou, C. Fang, J. Chen, S. Li, Y. Li, W. Lei // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 32. – P. 687–694.
44. Jaisankar, S.N. Preparation and properties of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane ionomer/polyvinyl chloride / S.N. Jaisankar, A. Anandprabu, Y.Lakshminarayana, G. J. Radhakrishnan // *Mater Sci.* – 2000. – Vol. 35. – P.1065–1068.
45. Tai, N.L. Flexible starch-polyurethane films: effect mixed macrodiol polyurethane ionomers on physicochemical characteristics and hydrophobicity / N.L. Tai, R. Adhikari, R. Shanks, P. Hakkey, B. Adhikari // *Carbohydr Polym.* – 2018. – Vol. 197 – P. 321–335.
46. Nomula, S. Effect of Solvent Polarity in Ionomer Solutions / S. Nomula, S.L. Cooper // *Macromolecules* – 2001. – Vol. 34. – P. 925–930.
47. Tsonos, C. Investigation of the microphase separation in blends of polyurethane-based ionomers / C. Tsonos, L. Apekis, K. Viras, L. Stepanenko, L. Karabanova, L. Sergeeva // *J. Macromol. Sci. Phys. B.* – 2000. – Vol. 39. – P. 155–174.
48. Polizos, G. Structure and electrical conductivity in novel polyurethane ionomers / G. Polizos, G. Georgoussis, A. Kyritsis, V.V. Shilov, V.V. Shevchenko, Yu. P. Gomza, S.D. Nesin, N.S. Klimenko, S. Wartewig, P. Pissis // *Polym. Int.* – 2000. – Vol. 49. – P. 987–992.
49. Polizos, G. Structure and molecular mobility studies in novel polyurethane ionomers based on poly (ethylene oxide) / G. Polizos, A. Kyritsis, P. Pissis, V.V. Shilov, VV Shevchenko // *Solid State Ionics* – 2000. Vol. 136. – P. 1139-1146.

50. Tsonos, C. Electrical and dielectric behavior in blends of polyurethane-based ionomers / C. Tsonos, L. Apekis, K. Viras, L. Stepanenko, L. Karabanova, L. Sergeeva // *Solid State Ionics*. – 2022. – Vol. 143. – № 2. – P. 229-249.
51. Tsonos, C. Microphase separation in ion-containing polyurethanes studied by dielectric measurements / C. Tsonos, L. Apekis, C. Zois, G. Tsonos, *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 152. – № 5. – P. 1319-1326.
52. Honarkar, H. New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization / H. Honarkar, M. Barmar, M. Barikani // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 37. – № 8. – P. 1219-1225.
53. Kakati, D.K. New polyurethane ionomers containing phosphonate groups / D.K. Kakati, R. Gosain, M.H. George // *Polymer*. – 1994. – Vol. 35. – № 2. – P. 398–402.
54. Visser, S.A. Comparison of the physical properties of carboxylated and sulfonated model polyurethane ionomers / S.A. Visser, S.L. Cooper // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24. – № 9. – P. 2576–2583.
55. Manvi, G.N. Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties / G.N. Manvi, R.N. Jagtap // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 31. – № 10. – P. 2576–2583.
56. Tai, N.L. Flexible starch-polyurethane films: Effect of mixed macrodiol polyurethane ionomers on physicochemical characteristics and hydrophobicity // N.L. Tai, A. Raju, R. Shanks, P. Halley, B Adhikari // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 197. – № 1. – P. 312–325.
57. Wang, S.W. Counterion Dynamics in Polyurethane-Carboxylate Ionomers with Ionic Liquid Counterions / S.W. Wang, W. Liu, R.H. Colby // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – № 7. – P. 1862–1873.
58. Aswini, K.M. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions / K.M. Aswini, R.S. Mishra, R. Narayan, K.V.S.N. Raju // *Prog. in Org. Coat.* – 2010. – Vol. 67. – P. 1862–1873.

59. Krol, P. Chemical structure and surface properties of the polyurethane cationomers / P. Krol, B. Krol // *Colloid and Polymer Science*. – 2008. – Vol. 286. – P. 1243–1256.
60. Buruiana, E.C. Recent developments in polyurethane cationomers: Photoisomerisation reactions in azoaromatic polycations / E.C. Buruiana, T. Buruiana // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2002. – Vol. 151. – № 1-3. – P. 237–252.
61. Buruiana, E.C. Synthesis of polyetherurethane cationomers with anthraquinone structure / E.C. Buruiana, T. Buruiana // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol. 37. – № 12. – P. 237–252.
62. Lorenz, O. Immobilization of Yeast Cells in Polyurethane Ionomers / O. Lorenz, F. Haulena, D. Kleborn // *Biotech. and Bioeng.* – 1986. – Vol. 29. – P. 388–391.
63. Hsu, S.L. Polyurethane ionomers. I. Structure–properties relationships of polyurethane ionomers / S.L. Hsu, H.X. Xiao, H.H. Szmant, K.C. Frisch // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1984. – Vol. 29. – № 8. – P. 237–252.
64. Mahesh, G.N. Investigations on polyurethane ionomers. II. 3,4-dihydroxycinnamic acid-based anionomers / G.N. Mahesh, P. Banu, G. Radhakrishnan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 65. – № 11. – P. 2105–2109.
65. Al-Salah H.A. Polyurethane cationomers. I. Structure–properties relationships / H.A. Al-Salah, H.X. Xiao, J.A. McLean Jr, K.C. Frisch // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1988. – Vol. 26. – № 6. – P. 1609–1620.
66. Marconi, W. Synthesis and characterization of new amphiphilic polyurethane compositions / W. Marconi, A. Martinelli, A. Piozzi // *Eur. Polym. J.* – 1995. – Vol. 31. – № 2. – P. 131–134.
67. Mehrdad, A. Permeability behavior of polyvinyl chloride-ionic liquid ionomer for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation / A. Mehrdad, N. Noorani // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 226. – P. 138–145.

68. Zhu, Y. Shape memory effect and reversible phase crystallization process in SMPU ionomer / Y. Zhu, J.L. Hu, K.F. Choi, Q.H. Meng, S.J. Chen, K.W. Yeung // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 19. – № 4. – P. 328–333.
69. Kakati, D.K. Polyurethane ionomers containing phosphate groups / D. K. Kakati, M. H. George // *Polymer.* – 1993. – Vol. 34. – № 20. – P. 4319–4324.
70. Buruiana, E.C. Synthesis and optical properties of new polyurethane cationomers with anchored stilbene chromophores // E.C. Buruiana, T. Buruiana, G. Strat, M. Strat // *J. Polym. Sci. A: Polym Chem.* – 2002. – Vol. 40. – № 11. – P. 1918–1928.
71. Wu, G.-h. Synthesis of water-based cationic polyurethane for antibacterial and gene delivery applications / G.-h. Wu, S.-h. Hsu // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* – 2016. – Vol. 146. – P. 1918–1928.
72. Zhang, M. Water-dispersible cationic polyurethanes containing pendant trialkylphosphoniums / M. Zhang, S.T. Hemp, M. Zhang, M.H. Allen Jr., R.N. Carmean, R.B. Moore, T.E. Long // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – P. 3795–3803.
73. Chen, S.-A. Polyurethane cationomers. I. Structure-propertyrelationships / S.-A. Chen, W.-C. Chan // *J. Polym. Sci. B: Polym Phys.* – 1990. – Vol. 28. – № 9. – P. 1499–1514.
74. Zhu, Y. Effect of cationic group content on shape memory effect in segmented polyurethane cationomer / Y. Zhu, J. Hu, K.-w. Yeung, K.-f. Choi, Y. Liu, H. Liem // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 103. – № 1. – P. 545–556.
75. Garrison, T.F., Thermo-mechanical and antibacterial properties of soybean oil-based cationic polyurethane. coatings: Effects of amine ratio and degree of crosslinking / T.F. Garrison, Z. Zhang, H.J. Kim, D. Mitra, Y. Xia, D.P. Pfister, B.F. Brehm-Stecher, R.C. Larock, M.R. Kessle // *Macromol. Mater. Eng.* – 2014. – Vol. 299. – P. 1042–1051.
76. Chen, K. Linear polyurethane ionomers as solid–solid phase change materials for thermal energy storage / K. Chen, R. Liu, C. Zou, Q. Shao, Y. Lan, X. Cai,

- Xiaoqing // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 130. – P. 466–473.
77. Zander, Z. K. Ionomer for tunable softening of thermoplastic polyurethane / Z.K. Zander, F. Wang, M.L. Becker, R.A. Weiss // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – P. 926–934.
78. Crespo, J.G. Fundamentals of pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation / J.G. Crespo, C. Brazinha // Woodhead Publishing. Elsevier. – 2015.
79. Bruggen, B.V. Pervaporation in Progress in Filtration and Separation / B.V. Bruggen, P. Luis // Elsevier Scientific. – 1979.
80. Aouinti, L. PVC-activated carbon based matrices: a promising combination for pervaporation membranes useful for aromatic-alkane separations / L. Aouinti, D. Roizard, and M. Belbachir // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 147. – P. 51–61.
81. 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 // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 391. – P. 182–193.
82. Li, Z. A novel atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) plasma graft-filling technique to fabricate the composite membranes for pervaporation of aromatic/aliphatic hydrocarbons / Z. Li, B. Zhang, L. Qu, J. Ren, and Y. Li // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 371. – P. 163–170.
83. Kujawa, J. Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation / J. Kujawa, S. Cerneaux, and W. Kujawski // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 260. – P. 43–54.
84. Ghoreyshi A.A. Efficiency assessment of air stripping packed towers for removal of VOCs (volatile organic compounds) from industrial and drinking

- waters / A.A. Ghoreyshi, H. Sadeghifar, F. Entezarion // *Energy*. – 2014. – Vol. 73. – P. 838–843.
85. Mah, S.-K. Dehydration of glycerin solution using pervaporation HybSi and polydimethylsiloxane membranes / S.-K. Mah, S.-P. Chai, and T. Y. Wu // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 450. – P. 440–446.
86. P. Delgado, Pervaporation of the quaternary mixture present during the esterification of lactic acid with ethanol / P. Delgado, M. T. Sanz, and S. Beltran // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 332. – P.113–120.
87. Zhu, M.-H. Dehydration of acetic acid and esterification product by acid-stable ZSM-5 membrane / M.-H. Zhu, I. Kumakiri, K. Tanaka, and H. Kita // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 181. – P. 47–53.
88. Ghofar, A. The pervaporation mechanism of dilute ethanol solution by hydrophobic porous membranes / A. Ghofar, T. Kokugan // *Biochemical Engineering Journal*. – 2004. – Vol. 18. – P. 235–238.
89. Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, third edition / R.W. Baker // Chichester. Sci. – 2012.
90. Jyoti, G. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Inten-sification of Esterification Reaction / G. Jyoti, A. Keshav, J. Anandkumar // *Eng. Sci.* – 2015. – P. 1-24.
91. Zhao, J. Fabrication of ultrathin membrane via layer-by-layer self-assembly driven by hydrophobic interaction towards high separation performance / J. Zhao, F. Pan, P. Li, C. Zhao, Z. Jiang, P. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – P.13275–13283.
92. Immergut, E. H. Principles of plasticization, in: *Plasticization and Plasticizer Processes.* / E.H. Immergut, H.F. Mark // Washington. DC: ACS Publications. – 1965. – P. 1–26.
93. Yeom, C.K. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde / C.K. Yeom, K.H. Lee // *J. Membr. Sci.* – 1996. – Vol. 109. – P. 257–265.

94. Maria, P.D. *Industrial Biorenewables: A Practical Viewpoint* // John Wiley Sons. Inc. Hoboken. – 2016.
95. Sridhar, S. Pervaporation-based separation of methanol/MTBE mixtures - a review / S. Sridhar, D. Smitha, A. Shaik // *Sep. Purif. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. 1–33.
96. Cao, S. Permeation behaviour in cellulose triacetate dense membrane during pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixture / S. Cao, Y. Shi, G. Chen // *Polym. Int.* – 2000. – Vol. 215. – P. 209–215.
97. Qiao, X. Fundamental characteristics of sorption, swelling, and permeation of P84 co-polyimide membranes for pervaporation dehydration of alcohols / X. Qiao, T.S. Chung // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – P. 8938–8943.
98. Elma, M. Microporous silica based membranes for desalination / M. Elma, C. Yacou, D.K. Wang, S. Smart, J.C. Diniz Da Costa // *Water.* – 2012. – Vol. 4. – P. 629–649.
99. Scott, K. Separation of liquid mixtures/pervaporation. *Handbook of Industrial Membranes.* – 1995. – P. 331–351.
100. Zwijnenberg, H.J. Solar driven membrane pervaporation for desalination processes / H.J. Zwijnenberg, G.H. Koops, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 250. – P. 235–246.
101. Kuznetsov, Y.P. Deep desalination of water by evaporation through polymeric membranes / Y.P. Kuznetsov, E.V. Kruchinina, Y.G. Baklagina, A.K. Khripunov, O.A. Tulupova // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2007. – Vol. 80. – P. 790–798.
102. M. Sule, Salt rejection and water flux through a tubular pervaporative polymer membrane designed for irrigation applications / M. Sule, J. Jiang, M. Templeton, E. Huth, J. Brant, T. Bond // *Environ. Technol.* – 2013. – Vol. 34. – P. 1329–1339.



103. Kujawska, W. Pervaporation properties of fluoroalkylsilane (FAS) grafted ceramic membranes / W. Kujawska, S. Krajewska, M. Kujawski // *Desalination*. – 2007. – Vol. 205. – P. 75–86.
104. Hamouda, S.B. PEBAX membranes for water desalination by pervaporation process / S.B. Hamouda, A. Boubakri, Q.T. Nguyen, M.B. Amor // *High Perform. Polym.* – 2011. – Vol. 23. – P. 170–173.
105. Liang, B. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications / B. Liang, W. Zhan, G. Qi, S. Lin, Q. Nan, Y. Liu, B. Cao, K. Pan // *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P. 5140–5147.
106. Xie, Z. Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic–inorganic membrane: effect of operating conditions / Z. Xie, D. Ng, M. Hoang, T. Duong, S. Gray // *Desalination*. – 2011. – Vol. 237. – P. 220–225.
107. Huth, E. Feasibility assessment of pervaporation for desalinating high-salinity brines / E. Huth, S. Muthu, L. Ruff, J.A. Brant // *J. Water Reuse Desal.* – 2014. – Vol. 4. – P. 109–124.
108. Wang, X. Measurement and correlation of the saturated vapor pressure of vinyltriethoxysilane / X. Wang, H. Dong, Z. Zeng, C. Wu // *J. Solut. Chem.* – 2015. – Vol. 44. – P. 67–76
109. Kovac, J. Molecular size and Raoult's law / J. Kovac // *J. Chem. Educ.* – 1985. – Vol. 62. – P.1090–1091.
110. Dai, Y. Measurement, correlation, and prediction of vapor pressure for binary and ternary systems containing an ionic liquid 1,3- dimethylimidazolium methylsulfate / Y. Dai, Y. Qu, S. Wang, J. Wang // *Fluid Phase Equilib.* – 2015. – Vol. 385. – P. 219–226.
111. Duke, M.C. Performance of porous inorganic membranes in non-osmotic desalination / M.C. Duke, S. Mee, J.C. Diniz da Costa // *Water Res.* – 2007. – Vol. 41. – P. 3998–4004.

112. Khajavi, S. Production of ultra-pure water by desalination of seawater using a hydroxyl sodalite membrane / S. Khajavi, J.C. Jansen, F. Kapteijn // *J. Membr. Sci.* – 2010. – Vol. 356. – P. 52–57.
113. Liang, B. High performance hydrophilic pervaporation composite membranes for water desalination / B. Liang, K. Pan, L. Li, E.P. Giannelis, B. Cao // *Desalination.* – 2014. – Vol. 347. – P. 199–206.
114. Duke, M.C. Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth / M.C. Duke, J. O'Brien-Abraham, N. Milne, B. Zhu, J.Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – Vol.68. – P. 343–350.
115. Burshe, M.C. Sorption and permeation of binary water–alcohol systems through PVA permeation of binary water-alcohol systems membranes crosslinked with multi functional crosslinking agents / M.C. Burshe, S.B. Sawant, J.B. Joshi, V.G. Pangarkar // *Sep. Purif. Technol.* – 1997. – Vol.12. – P. 145–156.
116. Korngold, E. Water desalination by pervaporation with hollow fiber membranes / E. Korngold, E. Korin, I. Ladizhensky // *Desalination.* – 1996. – Vol.107. – P. 121–129.
117. Korngold, E. Air sweep water pervaporation with hollow fiber membranes / E. Korngold, E. Korin // *Desalination.* – 1993. – Vol. 91. – P. 187–197.
118. Malekpour, A. Desalination of aqueous solutions by LTA and MFI zeolite membranes using pervaporation method / VA. Malekpour, A. Samadi-Maybodi, M.R. Sadati // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28. – P. 669–677.
119. Zuo, J. Dehydration of industrial isopropanol (IPA) waste by pervaporation and vapor permeation membranes / J. Zuo, D. Hua V. Maricar, Y.K. Ong, T.-S. Chung // *J. Appl. Polym.* – 2017. – Vol. 5 – P. 45086.
120. Chapman, P.D. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *J. Membr.* / P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li // *Journal of Membrane Sci.* – 2008. – Vol. 318. – P. 5-37.

121. Uragami, T. Selective Membranes for Purification and Separation of Organic Liquid Mixtures. / T.Uragami, E. Drioli, L. Giorno, E. Fontananova, B. V. Elsevier // In Comprehensive Membrane Science and Engineering. – 2017. – Vol. 2. – P. 256-331.
122. Liu, G. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives / G. Liu, W. Jin // J. Membr. Sci. – 2021. – Vol. 636. – P. 119557.
123. Vane, L.M. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2019. – Vol. 94. – № 2. – P. 343-365.
124. Zhu, Y. Preparation of ceramic-supported poly(vinyl alcohol)–chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures / Y. Zhu, S. Xia, G. Liu, W. Jin, // J. Membr. Sci. – 2010. – Vol. 349. – № 1-2. – P. 341-348.
125. Kurkuri, M.D. Syntheses and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for the pervaporation separation of water plus isopropanol mixtures / M.D. Kurkuri, U.S. Toti, T.M. Aminabhavi // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 86. – № 14. – P. 3642-3651.
126. Zhang, Y. Fabrication of ionic liquids-functionalized PVA catalytic composite membranes to enhance esterification by pervaporation / Y. Zhang, Li, Q. Liu, W. Li, W. Xin // J. Membr. Sci. – 2019. – Vol. 584. – P. 268-281.
127. Zhao, Q. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications / Q. Zhao, Q.F. An, Y. Ji, J. Qian, C. Gao // J. Membr. Sci. – 2011. – Vol. 379. – № 1-2. – P. 19-45.
128. Huang, S.-H. Effect of chemical structures of amines on physicochemical properties of active layers and dehydration of isopropanol through interfacially polymerized thin-film composite membranes / S.-H. Huang, C.-J. Hsu, D.-J. Liaw, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai // J. Membr. Sci. – 2008. – Vol. 307. – № 1. – P. 73-81.

129. Shi, G.M. Thin film composite membranes on ceramic for pervaporation dehydration of isopropanol / G.M. Shi, T.-S. Chung // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 448. – № 15. – P. 34-43.
130. Huang S.-H. Interfacially polymerized thin-film composite polyamide membranes: effects of annealing processes on pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions / S.-H. Huang, W.-S. Hung, D.-J. Liaw, C.-H. Lo, W.-C. Chao, C.-C. Hu, C.-L. Li, K.-R. Lee, J.-Y. Lai // *Separ. Purif. Technol.* – 2010. – Vol. 72. – P. 40–47.
131. Chen, J. Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline - I. Effect of different sulfur species / J. Chen, J.D. Li, R.B. Qi, H. Ye, C.X. Chen // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 322. – № 1. – P. 113-121.
132. 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 // *Prog. Polym. Sci.* – 2016. – Vol. 57. – P. 1–31.
133. Jusoh, W.Z.A.W. Modifications on Polymeric Membranes for Isopropanol De-hydration Using Pervaporation: A Review. In *Applications of Nanotechnology for Green Synthesis. Nanotechnology in the Life Sciences* / W.Z.A.W. Jusoh, S.A. Rahman, A.L. Ahmad, N.M. Mokhtar // *Applications of Nanotechnology for Green Synthesis.* – 2020. – Vol. 5. – P. 97–124.
134. Jyothi, M.S. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation / D.P. Suhas, N.P. Shetti, M.N. Nadagouda, T.M. Aminabhavi // *Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. J. Environ. Manag. Sci.* – 2019. – Vol. 242. – P. 415-429.
135. Andre, A. Distillation contra pervaporation: comprehensive investigation of isobutanol-water separation/ A. Andre, T. Nagy, A.J. Toth, E. Haaz, D. Fozer, J.A. Tarjani, P. Mizsey // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol.187. – P. 804-818.

136. Huang, S. Properties and pervaporation performances of crosslinked HTPB-based polyurethane membranes. *Sep. Purif. Technol.* / S. Huang, P. Chang, M. Tsai, H. Chang // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – Vol. 56. – P. 63-70.
137. Chao, M.-S. Epoxidized HTPB-based polyurethane membranes for pervaporation separation / M.-S. Chao, S.-L. Huang // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 285. – № 52. – P. 287-294.
138. Tsai, M.-H. Properties and pervaporation separation of hydroxyl-terminated poly-butadiene-based polyurethane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks membranes / M.-H. Tsai, S.-L. Huang, P.-H. Chang, C.-J. Chen // *J. Appl. Polym.* – 2007. – Vol. 106. – P. 4277-4286.
139. Das, S.B. Dehydration of alcohols by pervaporation using hydrophilic polyether urethane membranes / S. Das, S. Sarkar, P. Basak, A. Adhikari // *J. Sci. Ind. Res. India.* – 2008. – Vol. 67. – P. 219-227.
140. Davletbaeva, I.M. Organophosphorus polyurethane ionomers as water vapor permeable and pervaporation membranes / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, A.M. Gumerov, A.V. Klinov, A.R. Fazlyev, A.V. Malygin // *Polymers.* – 2021. – Vol. 14. – № 19. – P. 1442.
141. Davletbaeva, I.M. Catalytic Etherification of ortho-Phosphoric Acid for the Synthesis of Polyurethane Ionomer Films / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, I.N. Zakirov, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14. – № 16. – P. 3295.
142. Сазонов, О.О. Термочувствительные паропроницаемые полиуретаны на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, Р.С. Давлетбаев, А.А. Коробкина, М.И. Сидорова, И.М. Давлетбаева // *Вестник технологического университета.* – 2021. – Т. 24. – № 1. С. 37-40.
143. Сазонов, О.О. Влияние реакционных условий на свойства фосфорорганических полиуретановых иономеров / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.А. Коробкина, А.В. Латул, А.Р. Сайфиева, И.М. Давлетбаева

- // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 22. – № 1. С. 67-70.
144. Сазонов, О.О. Паропроницаемые полиуретаны на основе разветвленных фосфорорганических соединений / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, Р.С. Давлетбаев, И.Г. Ахметов, Н.А. Мельников, И.М. Давлетбаева // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 67. – № 7. С. 69-74.
145. Сазонов, О.О. Влияние температуры синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты на свойства полиуретановых иономеров на их основе / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, Р.С. Давлетбаев, Н.М. Панов, И.М. Давлетбаева, С.В. Ефимов, В.В. Клочков // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 11. С. 77-81.
146. Сазонов, О.О. Исследование гидрофобно-гидрофильных взаимодействий третичных аминов с полиоксипропиленгликолем / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.Р. Давлетбаева, И.М. Мухамадеев, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 10. С. 77-82.
147. Сазонов, О.О. Исследование реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, Р.С. Давлетбаев, Н.М. Панов, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 10. С. 88-91.
148. Пат. RU 2753406, С1 Российская Федерация. Асимметричная полимерная первапорационная мембрана / Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Закиров И.Н., Давлетбаев Р.С., Клинов А.В., Малыгин А.В., Фазлыев А.Р. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2021100400, заявл. 01.11.2021, опубл. 16.08.2021. Бюл. 20.
149. Пат. RU 2767054, С1 Российская Федерация. Способ получения полиуретановой композиции для изготовления паропроницаемой мембраны / Закиров И.Н., Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Давлетбаева

- Р.С. Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" – № 2021117918, заявл. 21.06.2021, опубл. 16.03.2022. Бюл. 8.
150. Сазонов, О.О. Паропроницаемые мембраны на основе фосфорорганических полиуретановых иономеров / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.А. Низамов, З.З. Файзулина, А.А. Коробкина, И.М. Давлетбаева // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXVI Всероссийской конференции. – 2020. – С. 176-177.
151. Сазонов, О.О. Полиуретановые иомеры на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты в качестве паропроницаемых мембран / О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.Р. Давлетбаева, А.А. Коробкина, И.М. Давлетбаева // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020». – 2020. – С. 157.
152. Закиров, И.Н. Паропроницаемые плёночные материалы на основе фосфорорганических полиуретановых иономеров / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.А. Коробкина, А.В. Латул // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, Сборник тезисов докладов. – 2021. – С. 2-4.
153. Давлетбаева, А.Р. Термическое поведение фосфорорганических полиуретановых паропроницаемых мембран / А.Р. Давлетбаева, И.Н. Закиров, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения, Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 69.
154. Закиров, И.Н. Первапорационные мембраны на основе фосфорсодержащих иономерных полиолов / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, А.В. Малыгин // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения,

- Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 85.
155. Zakirov, I.N. Organophosphate polyurethane membranes with thermosensitive vapor permeability / I.N. Zakirov, O.O. Sazonov, Z.Z. Faizulina, A.R. Saifieva, N.A. Melnikov, I.M. Davletbaeva // The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021», Book of abstracts. – 2021. – P. 775.
156. Закиров, И.Н. Фосфорорганические полиуретановые мембраны с термочувствительной паропрооницаемостью / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.А. Коробкина, А.В. Латул // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», Секция «Химия». – 2021. – С. 1046.
157. Давлетбаева, И.М. Каталитическая этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.Н. Закиров // Сборник Трудов XIX Международной Конференции по Химии и Физикохимии Олигомеров. Пленарные лекции. – 2022. – Т. 1. – С. 50-69.
158. Давлетбаева, И.М. Каталитическая этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.Н. Закиров // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. – 2022. – Т. 2. – С. 9.
159. Давлетбаева, И.М. Первапорационные мембраны на основе полиуретановых иономеров / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.Н. Закиров, А.В. Клинов, А.Р. Фазлыев, А.В. Малыгин // Мембраны-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – 2022. – С. 35-37.
160. Закиров, И.Н. Этерификация *орто*-фосфорной кислоты в синтезе полиуретановых иономеров / И.Н. Закиров, О.О. Сазонов, В.А.



Килькинова, И.М. Мухамадиев, И.М. Давлетбаева // Тезисы докладов 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием. – 2022. – С. 64.

161. Давлетбаева, А.Р. Фосфорорганические полиуретановые иономеры в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов / А.Р. Давлетбаева, И.Н. Закиров, О.О. Сазонов, З.М. Хисматуллин, И.М. Давлетбаева // Материалы XIX международной научно-практической конференции. Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. – 2023. – С. 124.
162. Закиров, И.Н. Мицеллярный катализ в синтезе фосфорорганических полиолов / И.Н. Закиров, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев // Материалы XIX международной научно-практической конференции. Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. – 2023.