

На правах рукописи

Айн

Айнетдинов Денис Валерьевич

**РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ МНОГОЦЕЛЕВОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.17.06 - Технология и переработка полимеров
и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва
2019

Работа выполнена на кафедрах «Химия и химическая технология материалов» и «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор Энгельсского технологического института (филиала) «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кардаш Марина Михайловна

Официальные оппоненты: **Соболев Владимир Дмитриевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией тонких слоев жидкостей ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

Свердлова Наталия Ивановна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Защита состоится «06» июня 2019 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» и на сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.144.07, канд.хим.наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В XXI веке полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее востребованных классов материалов, занимающих важное место в современных технологиях. Среди них большой интерес представляют ионообменные волокнистые композиционные материалы, получение и применение которых основано на реализации наукоемких технологий, позволяющих решать актуальные экологические вопросы защиты окружающей среды, создавая условия для рационального природопользования. В то же время широкий набор функциональных свойств и связей, характерный для композиционных материалов, мультифакторный характер зависимостей их свойств от свойств компонентов, способов получения и переработки указывают на богатые, во многом еще неизвестные, потенциальные возможности таких систем.

В связи с этим, исследования в области технологии получения таких материалов, обеспечивающих высокую эффективность и экономичность того или иного процесса, приобретают особую значимость и актуальность, являются научно-прикладной задачей сегодняшнего дня и входят в приоритетные научные направления.

Работа проводилась в соответствии с Основными научными направлениями развития науки и техники Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (Тем. план 10В «Разработка научных основ создания новых материалов, нано- и энергоресурсосберегающих технологий и оборудования для пищевой, химической, машиностроительной, легкой промышленности и приборостроения» на 2014-2017 гг.).

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00766), по основному коду «Нано- и мембранные технологии».

Цель работы заключалась в разработке технологических решений по созданию гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» с развитой макроструктурой и комплексом функциональных свойств, обеспечивающих многоцелевое назначение.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- провести анализ ранее выполненных теоретических, экспериментальных работ и сделать выбор приоритетных направлений в области разработки гетерогенных ионообменных полимерных материалов для процессов водоподготовки и водоочистки;

- изучить влияние термомеханического воздействия в условиях формирования композита на структурные, сорбционные и физико-химические свойства катионообменных полимерных материалов «Поликон К»;

- исследовать влияние оксидов металлов на кинетику и термодинамику синтеза катионообменной матрицы, изучить структуру, физико-химические и сорбционные свойства полученных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов;

- разработать технологию процесса получения катионообменных полимерных материалов «Поликон К» на основе новолачных фенолформальдегидных волокон (НФФ) с развитой макроструктурой.

Научная новизна исследования заключается в том, что:

- установлены корреляционные зависимости структурных, электрохимических и сорбционных характеристик гетерогенных катионообменных полимерных композитов от термомеханического воздействия на стадии отверждения катионитовой матрицы;

- установлено каталитическое влияние нанодисперсных частиц оксидов никеля и железа на процессы синтеза и отверждения фенолсульфокатионитовой матрицы с изменением макроструктуры, электрохимических и сорбционных свойств нанонаполненных полимерных материалов;

- на основе молекулярного моделирования предложены пространственные модели гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К», позволяющие расширить представления о процессе поликонденсационного наполнения композитов и структурообразовании в этих системах.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- разработаны технологические решения, позволяющие усовершенствовать технологию получения ионообменных полимерных композиционных материалов, повысить качество и расширить ассортимент продукции;

- определены оптимальные параметры процесса получения катионообменных полимерных материалов и получены опытные образцы мембран для электродиализа с высоким уровнем электрохимических свойств;

- получены положительные результаты испытаний по очистке сточных вод от сульфат-ионов металлов разработанными гетерогенными катионообменными полимерными материалами, показана возможность их использования в качестве ионоселективных электродов и пористого сепаратора для емкостной деионизации воды. Установлены высокая эффективность и экономическая целесообразность их использования.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных, разработке и изготовлении опытных образцов гетерогенных катионообменных полимерных материалов, наработке опытно-лабораторных партий образцов. Анализ полученных результатов, формулирование выводов и подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем.

Достоверность результатов определяется большим количеством экспериментального материала, полученного с использованием современных методов и апробированных методик исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования структуры и свойств гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К», полученных при термомеханическом воздействии;

- результаты комплексных исследований по влиянию нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni, вводимых в состав на стадии синтеза ионогенной матрицы, на процессы формирования гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К», на их структуру и эксплуатационные характеристики;

- разработка технологии процесса получения катионообменных полимерных материалов «Поликон К» с использованием НФФ волокон, для направленного регулирования структурообразования и комплекса свойств.

Апробация результатов работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Композит» (Саратов, Россия, 2013, 2016), «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, Россия, 2015), «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, Россия, 2017), «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Москва, Россия, 2017) и на всероссийских конференциях с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, Россия, 2014), «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, Россия, 2015), «Мембраны-2016» (Нижний Новгород, Россия, 2016), ФАГРАН-2018 (Воронеж, Россия, 2018).

Публикации.

Основные положения диссертации опубликованы в 30 печатных работах, 6 – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, одна из которых включена в базу данных SCOPUS, одна – полезная модель на изобретение.

Объем и структура работы. По своей структуре диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по работе, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 139 страницах, содержит 21 рисунок, 15 таблиц. Список литературы включает 188 библиографических и электронных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен литературный анализ приоритетных направлений в области разработки полимерных композиционных материалов. Показаны перспективность и большой практический интерес поиска новых методов модификации существующих ионообменных материалов, одним из которых является введение наночастиц различной химической природы. Рассмотрены способы получения и свойства модифицированных полимерных ионообменных материалов.

Во **второй главе** рассмотрены характеристики материалов, использованных для создания гетерогенных катионообменных композитов, являющихся объектами исследования. Описаны методы и методики эксперимента, такие как: эталонная контактная порометрия (МЭКП); дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), вольтамперометрия (ВАХ), а также ряд стандартных методов испытаний химических и физико-химических характеристик катионообменных материалов.

В **третьей главе** приведен анализ результатов исследования влияния термомеханического воздействия и нанодисперсных частиц оксидов металлов на структуру и свойства гетерогенных катионообменных полимерных материалов. Выбор НФФ волокна был обоснован необходимостью создания более высокой совместимости матрицы с наполнителем для получения повышенного комплекса свойств ионообменных материалов. Поскольку в качестве полимерной матрицы использовался фенолсульфокатионит, то применение новолачных фенолформальдегидных волокон вполне соответствовало поставленной задаче. Гетерогенные катионообменные полимерные материалы «Поликон К» использовались для водоподготовки и водоочистки. Однако в условиях длительной эксплуатации материалов «Поликон К» в них образуется некоторое количество «сквозных» каналов, не позволяющих использовать данные материалы в качестве мембран для электродиализа в режиме сверхпределных токов из-за протечки растворов.

Для устранения данного недостатка впервые предложен метод термомеханического воздействия на стадии отверждения катионитовой матрицы на НФФ волокнах, наработана опытно-лабораторная партия материалов (в диапазоне давлений от 0,1 до 20 МПа, при $T = 100^{\circ}\text{C}$) и проведено комплексное исследование свойств.

В ходе исследования выявлена тенденция увеличения плотности материалов с ростом давления, связанная с уменьшением свободного объема внутри образцов, что в свою очередь сказывается на физико-химических характеристиках материалов (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики материалов

Показатель	Материалы «Поликон К», полученные при различном давлении в процессе отверждения, МПа				
	0,1	5	10	15	20
Толщина, см	0,23	0,20	0,19	0,18	0,12
Плотность, кг/м ³	1175	1180	1210	1250	1270
Влагосодержание, %	58	42	40	33	31
Степень набухания, %	28	22	19	16	16
СОЕ, мг-экв/г	3,83	3,82	3,82	3,83	3,84

Примечание - масса образца ($m_{\text{обр.}}$) = const.

Показано, что с увеличением термомеханического воздействия прослеживается снижение как влагосодержания, так и набухания, за счет высокой плотности упаковки макромолекул в единице объема под действием внешней однонаправленной силы и затрудненной диффузии воды в межмолекулярное пространство полимерной матрицы материала. При этом снижения обменной емкости не зафиксировано, что объясняется постоянством состава материалов и сохранением свободного доступа к ионогенным группам. Исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показали (рисунок 1), что на поверхности образцов, полученных при атмосферном давлении, образуется пленка связующего, плотно покрывающая поверхность материала.

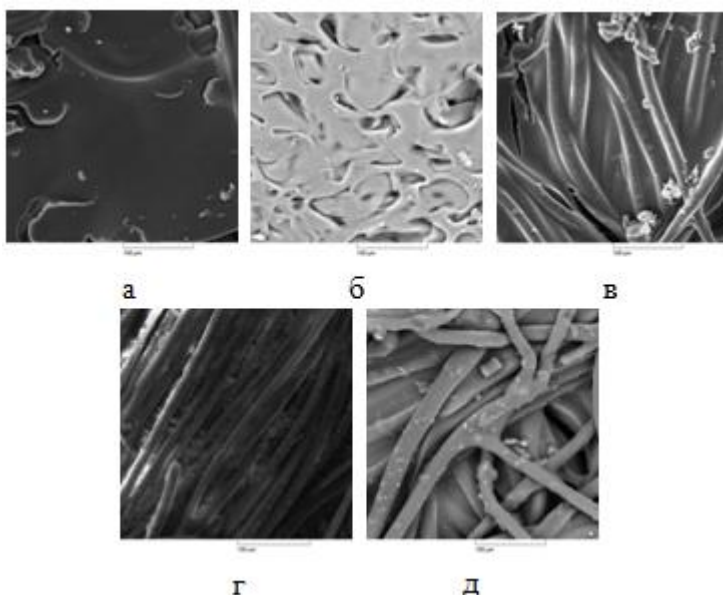


Рисунок 1 - Микрофотографии материалов «Поликон К» на НФФ волокнах: а – 0,1 МПа; б - 5 МПа; в - 10 МПа; г - 15 МПа; д - 20 МПа

С ростом термомеханического воздействия с 0,1 до 20 МПа основной объем олигомера матрицы продавливается вглубь образца, при этом наблюдается более равномерное распределение полимерной матрицы как по поверхности, так и в структуре волокнистого наполнителя, что приводит к формированию более однородной структуры материалов.

Для ионообменных материалов особо большое значение имеет формирование гидрофильных пор, которые отвечают за быструю доставку ионов к порам, где происходит ионный обмен, а также за быстрый отвод продуктов. Проницаемость полимерного каркаса материала оказывает существенное влияние на скорость диффузии в процессах сорбции и доступности активных групп, что зависит от среднестатистического размера каналов и полостей, распределенных в трехмерном полимерном каркасе. Для характеристики структуры полученных материалов методом эталонной контактной порометрии¹ были определены основные показатели пористости (величина общей пористости, объемная доля межгелевой фазы, площадь внутренней удельной поверхности).

Из характера интегральных и дифференциальных кривых распределения воды по эффективным радиусам пор видно (рисунок 2), что при увеличении термомеханического воздействия количество макропор уменьшается, одновременно увеличивается объем микро- и мезопор, непосредственно участвующих в процессе ионного обмена.

¹ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Кононенко Наталье Анатольевне за проявленное внимание, помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении результатов.

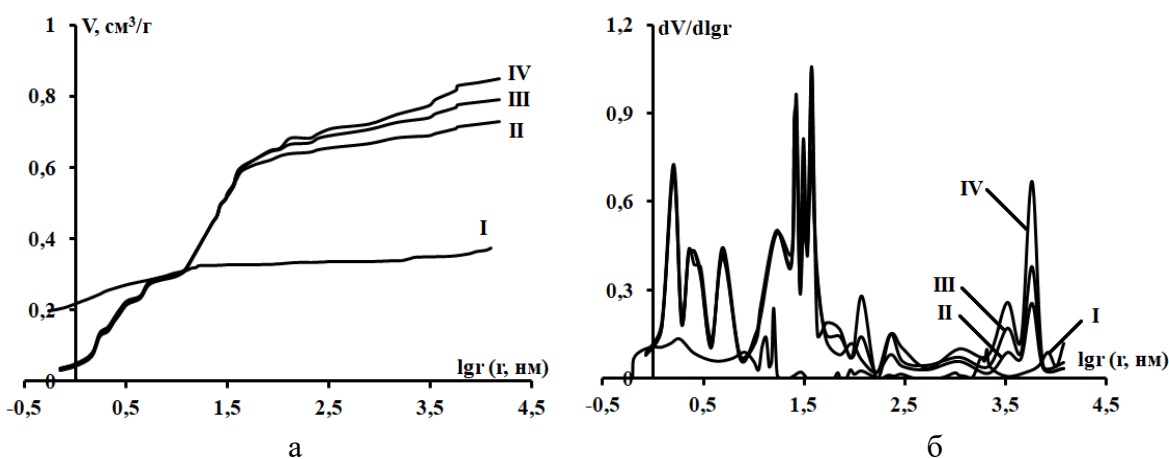


Рисунок 2 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в материалах «Поликон К»: I – 0,1 МПа; II – 10 МПа; III – 15 МПа; IV – 20 МПа

Одновременно с общей пористостью увеличиваются значения площади внутренней удельной поверхности и объемной доли межгелевой фазы, содержащейся в мезо- и микропорах (таблица 2).

Таблица 2 - Структурные характеристики материалов

Показатель	Материалы «Поликон К», полученные при различном давлении в процессе отверждения, МПа			
	0,1	10	15	20
Величина общей пористости, см ³ /г	0,34	0,73	0,79	0,85
Объемная доля межгелевой фазы	0,02	0,33	0,36	0,39
Объем свободной воды	0,22	0,43	0,49	0,55
Площадь внутренней удельной поверхности, м ² /г	316	339	346	355

Кроме того, показано, что технология получения материалов «Поликон К» с проведением стадии отверждения при термомеханическом воздействии в диапазоне давлений от 0,1 до 20 МПа дает возможность варьирования рядом физико-химических свойств, позволяющих получать материалы с заданными характеристиками. Непосредственным результатом регулируемого термомеханического воздействия является сжатие как волокнистой подложки, так и формируемой ионитовой полимерной матрицы с перестройкой их структуры вследствие изменения межмолекулярных расстояний, при этом создается более плотная, пространственно-сшитая макроструктура, что подтверждается данными термогравиметрического анализа (рисунок 3).

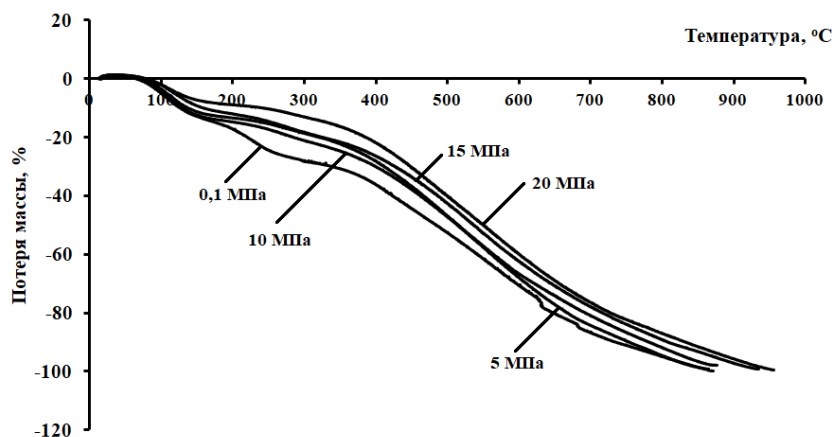


Рисунок 3 - Кривые термогравиметрического анализа образцов «Поликон К», полученных при различных величинах термомеханического воздействия

В результате этого отмечено снижение потери массы в образцах материалов «Поликон К», что свидетельствует о замедлении деструктивных процессов. Потеря массы образцов, полученных при 20 МПа, снижается в 2 раза (250 °C) и в 1,4 раза (550 °C).

Таким образом, термомеханическое воздействие при получении ионообменных материалов «Поликон К» оказывает значительное влияние на их структурные характеристики. В то же время в рамках проблемы образования «сквозных» каналов в ионообменных материалах «Поликон К» был дополнительно изучен другой способ усовершенствования структуры – введение модифицирующих добавок в мономеризационный состав.

В данной работе впервые проведены исследования, посвященные влиянию введенных нанодисперсных частиц оксидов металлов на стадии синтеза ионитовой матрицы при получении катионообменного полимерного материала «Поликон К» с НФФ волокнами на структурообразование и установление корреляции между их структурой и свойствами. Учитывая анализ литературных данных и технологии получения материалов «Поликон К», были выбраны нанодисперсные частицы оксидов железа и никеля.

С учетом особенностей способа поликонденсации было исследовано влияние неорганических нанодисперсных частиц оксидов металлов на протекание реакции синтеза олигомера фенолсульфоуксусной кислоты и процесс его отверждения на армирующей основе из новолачных фенолформальдегидных волокон для получения нанонаполненного катионообменного полимерного материала.

Проведенные исследования показали, что введение нанодисперсных частиц оксидов Ni и Fe не препятствует процессу сорбции мономеризационного состава волокнистым наполнителем, хотя при введении оксида Fe протекание процесса на первых стадиях несколько замедляется, максимально удерживаемое количество пропиточного состава на волокне при введении оксидов Ni и Fe

снижается на 4 %, время достижения равновесного состояния во всех случаях достигается в пределах от 17 до 23 минут (рисунок 4).

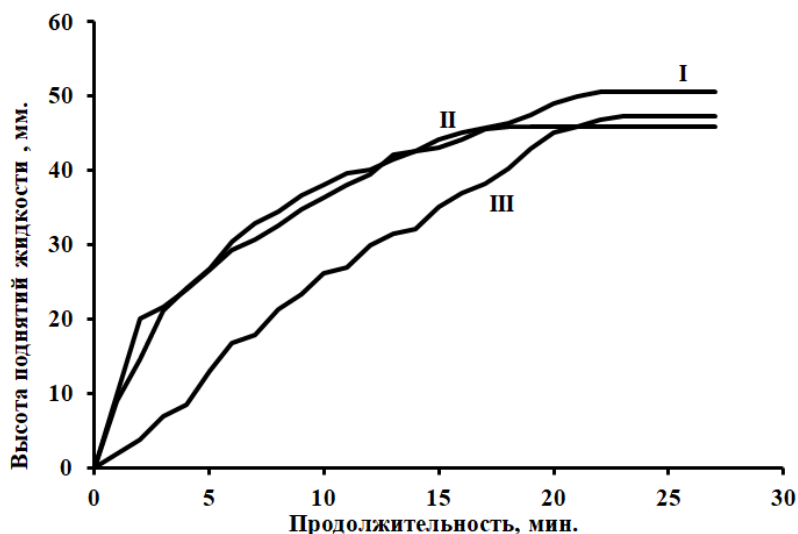


Рисунок 4 - Кинетические кривые смачивания раствором мономеров волокон НФФ с добавлением нанодисперсных частиц:
 I – без частиц;
 II – оксид Ni; III – оксид Fe

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии, по сравнению с немодифицированным составом отмечено существенное увеличение скорости процесса синтеза фенолсульфокатионитовой матрицы с введением оксидов металлов на 53 %, а скорость отверждения увеличивается на 50 % (рисунок 5).

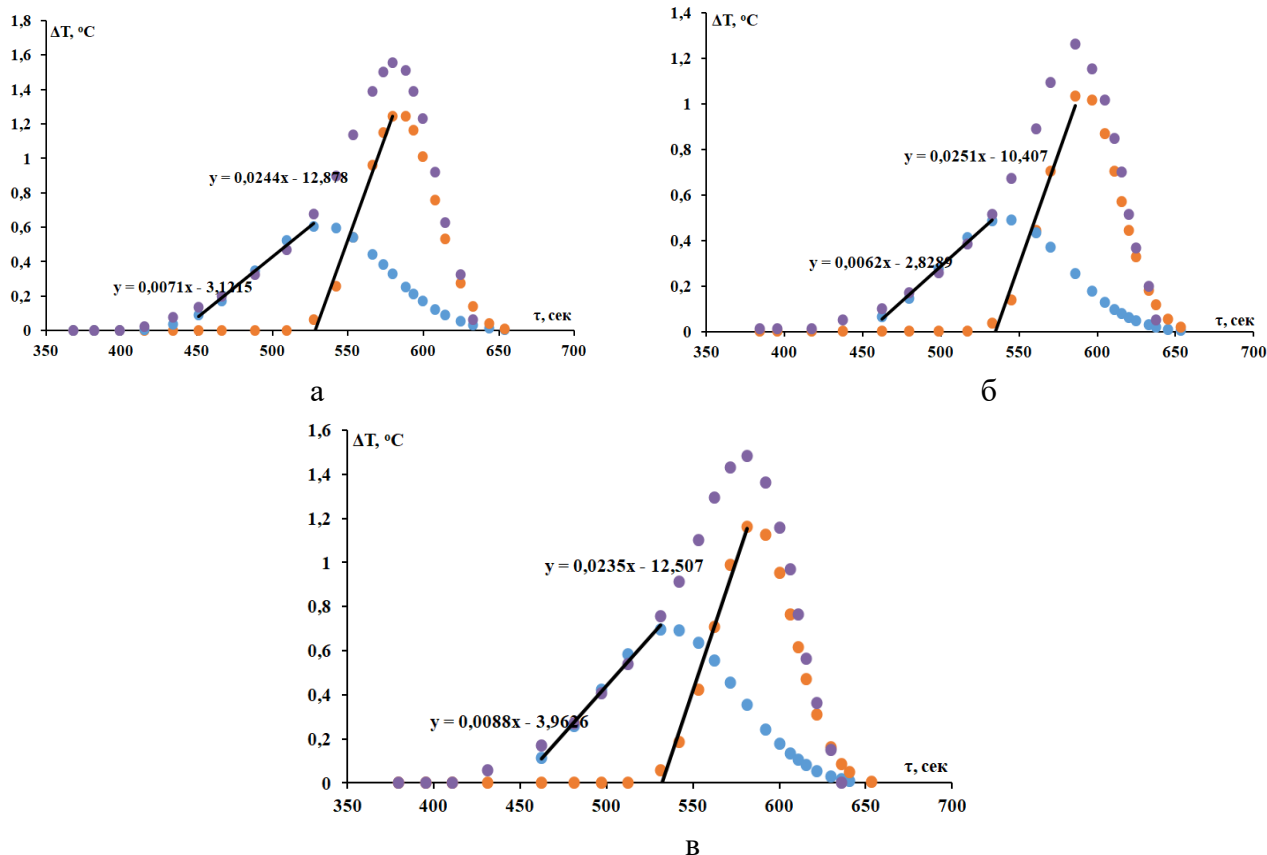


Рисунок 5 - Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии катионитовой матрицы на волокнистом наполнителе: а – без частиц; б – с нанодисперсными частицами оксида Fe; в – с нанодисперсными частицами оксида Ni

В результате проведенных исследований установлено, что введение нанодисперсных частиц оксидов металлов в состав полимера позволяет направленно регулировать скорость процесса поликонденсации.

Методом эталонной контактной порометрии изучено влияние нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni на характер формируемого порового пространства гетерогенных катионообменных полимерных материалов, полученные результаты приведены в таблице 3. Установлено, что при введении нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni объем макропор снижается на 67 и 50 % соответственно. При этом объем гелевых пор в материале увеличивается на 5 % при введении Fe и Ni, общая пористость материалов практически не меняется.

Таблица 3 – Структурные характеристики материалов

Показатель	«Поликон К»	«Поликон К + Fe»	«Поликон К + Ni»
Величина общей пористости, см ³ /г	0,34	0,33	0,35
Объем макропор, см ³ /г	0,07	0,02	0,03
Доля макропор в набухшей мембране	0,06	0,02	0,03
Доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны	0,88	0,93	0,92
Площадь внутренней удельной поверхности, м ² /г	316	413	379

Это в свою очередь сказывается на физико-химических характеристиках разработанных материалов. Показано, что при введении нанодисперсных частиц оксидов металлов в объем композита его прочность возрастает, отмечена тенденция к снижению влагосодержания и коэффициента набухания, при этом формируемая макроструктура не препятствует достижению высоких значений обменной емкости (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние нанодисперсных частиц оксидов Ni и Fe на физико-химические характеристики материалов

Образец	СОЕ, мг-экв/г	Прочность при разрыве, МПа	Коэффициент набухания	Влагосодержание, %
«Поликон К»	3,81	3,1	1,5	58
«Поликон К+Ni»	3,80	3,3	1,4	40
«Поликон К+Fe»	3,83	3,8	1,2	33

Данные, полученные термогравиметрическим анализом, свидетельствуют, что введение оксидов Ni и Fe резко повышает термостойкость полученных материалов, особенно в области высоких температур, увеличивая

эту область на 100 °С. Более низкие значения потери массы по данным термогравиметрического анализа материалов по сравнению с аддитивными значениями (таблица 5) указывают на активное участие оксидов Ni и Fe в структурообразовании, по-видимому, за счет дополнительной сшивки в результате взаимодействия оксидов металлов с гидроксильными группами фенольных ядер, на что указывают данные о более высоких значениях карбонизованных остатков в широком диапазоне температур.

Таблица 5 – Данные термогравиметрического анализа материалов

Образец	Потери массы, %, при T, °С									Температура пиролиза, °С	
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	Нач.	Кон.
«Поликон К»	8	18	29	36	54	72	88	95	100	300	850
«Поликон К + Fe»	6 (7)	12 (17)	14 (32)	24 (39)	43 (54)	61 (74)	77 (88)	87 (93)	98 (95)	360	950
«Поликон К + Ni»	3 (7)	12 (17)	15 (32)	24 (39)	41 (54)	60 (74)	76 (88)	85 (93)	95 (95)	360	960

Примечание - в скобках указаны аддитивные значения.

В данной диссертационной работе впервые проведены молекулярные вычисления и представлены пространственные модели возможных вариантов формирования структуры для установления взаимосвязи пространственного строения волокнистой основы, катионитовой матрицы и выбранных нанодисперсных частиц. В связи с тем, что материал «Поликон К» в процессах ионного обмена «работает» только в набухшем состоянии, проведены исследования влияния молекул воды на структурные изменения. Показано, что введение нанодисперсных частиц изменяет общую стерическую энергию взаимодействия в структуре моделируемого фрагмента вещества. Взаимодействие воды с исследуемым наносодержащим фрагментом приводит также к нелинейному изменению составляющих общей стерической энергии. Следует отметить хорошо передающуюся с помощью разработанных моделей равновесную геометрию систем и электростатические взаимодействия, что актуально для молекул воды, обладающих дипольным моментом поверхности оксидов металлов, состоящих из разнозаряженных ионов. Полярность молекул воды определяет возможность образования водородных связей между молекулами воды с макромолекулами олигомерных цепей полученных катионообменных материалов, что обуславливает специфические физические и химические свойства исследуемого материала.

В четвертой главе рассмотрена возможность использования полученных материалов в качестве ионоселективных электродов (ИСЭ) в ионометрии, пористого сепаратора для получения чистой питьевой воды методом емкостной деионизации воды (ЕДВ), хемосорбентов и мембран в водоподготовке и водоочистке промышленных сточных вод.

Проведены исследования по применению разрабатываемых материалов «Поликон К» с введенными нанодисперсными частицами оксидов Ni и Fe, в качестве ионоселективных электродов (ИСЭ). Показано, что дрейф потенциала для всех рассмотренных материалов соответствует аналогичным промышленно производимым ИСЭ. Следует отметить, что с течением времени он имел тенденцию к снижению и минимальный дрейф наблюдался в разбавленных растворах. Срок службы ИСЭ составил не менее четырех месяцев, во время которого установлено, что дрейф потенциала не превышает случайной ошибки метода прямой потенциометрии.

Установлено количественное содержание ионов никеля и меди по калибровочным кривым, снятым в почвенной и растительной вытяжках (таблица 6). Результаты определения ИСЭ сравнивали с результатами определения методами фотоколориметрии и инверсионной вольтамперометрии (ВМА).

Таблица 6 - Результаты количественного определения ионов никеля и меди

Растительная вытяжка				Почвенная вытяжка			
ИСЭ «Поликон +Ni»	Фотоколориметр	ИСЭ «Поликон+ Fe»	ВМА	ИСЭ «Поликон +Ni»	Фотоколориметр	ИСЭ «Поликон +Fe»	ВМА
никель		медь		никель		медь	
11,35	10,17	10,7	11,9	9,12	13,0	4,6	4,8

Показано, что результаты определения находятся в пределах статистической ошибки. Таким образом, отмечено, что гетерогенный нанонаполненный катионообменный полимерный материал «Поликон К» обладает рядом необходимых ИСЭ свойств: низким дрейфом потенциала, высокой стабильностью, не зависящей от концентрации растворов с достаточно широким концентрационным интервалом определения ионов.

Проведены промышленные испытания разработанных материалов по оценке эффективности очистки сточных вод от сульфат-ионов металлов (таблица 7).

Таблица 7 - Эффективность очистки сточных вод от сульфат-ионов Cu и Zn с использованием материалов «Поликон К» на волокнистых наполнителях

Загрязнения сульфат-ионами	«Поликон К» на НФФ волокне с добавлением нанодисперсных частиц оксидов металлов						«Поликон К» на ПАН		ПДК С, мг/л	
	до очистки	без частиц		оксид Fe		оксид Ni				
		С, мг/л	С, мг/л	%	С, мг/л	%	С, мг/л	%		
Меди	10	2,25	78	0,05	99,5	0,02	99,8	2,78	52	0,1
Цинка	1,5	0,62	59	0,4	73	0,15	90	0,7	53	1,0

Примечание - % - степень очистки

Установлена высокая эффективность применения разработанных материалов «Поликон К» на НФФ волокне с введением нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni, по сравнению с немодифицированным «Поликон К» на ПАН и НФФ волокнах.

Исследована возможность использования разработанных материалов для получения чистой питьевой воды методом емкостной деионизации воды (ЕДВ). Как известно, основной проблемой данного метода являются значительные энергозатраты, обусловленные большими омическими потерями энергии вследствие огромного удельного сопротивления чистой воды. Для существенного снижения энергозатрат при получении чистой воды вместо пористого сепаратора (спейсера) предлагается использовать специально изготовленную мембрану мозаичной структуры (ММ) с высокой удельной поверхностью, содержащую как катионообменные, так и анионообменные поверхностные группы. В качестве катионообменной компоненты служил волокнистый материал «Поликон К» на новолачном фенолформальдегидном волокне.

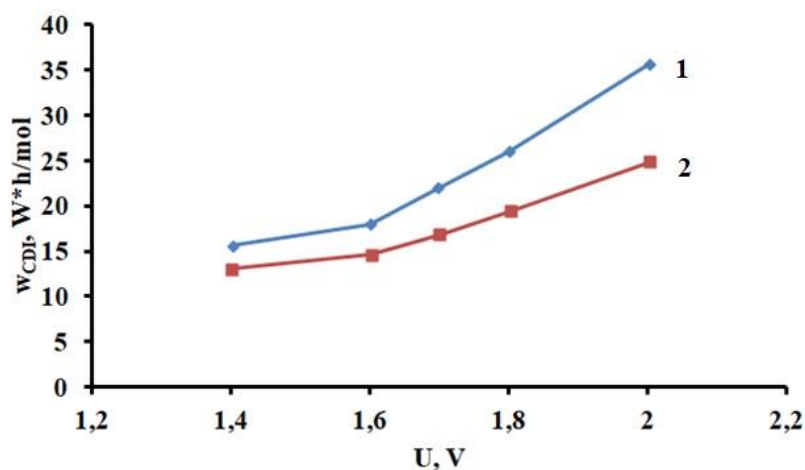


Рисунок 6 - Зависимости удельной результирующей энергии деионизации w_{CDI} от напряжения для ЕДВ с мозаичной тканевой мембраной (2) и для ЕДВ с пористым стеклянным сепаратором (1)

Показано (рисунок 6), что при всех напряжениях энергозатраты для ЕДВ с ММ меньше, чем для ЕДВ со стеклянным сепаратором. Это объясняется тем, что при минимальных концентрациях раствора в ячейке с ММ перенос ионов осуществляется не столько свободными ионами, находящимися в порах, сколько подвижными катионами и анионами в мозаичной мембране, а также противоионами поверхностных групп в активированных угольных электродах. В противоположность этому, в стеклянном сепараторе отсутствуют подвижные ионы. На основании рисунка 6 можно сделать вывод, что для ЕДВ с тканевой ММ оптимальным напряжением является 1,4 В, поскольку при нем имеют место минимальные энергозатраты при почти максимальной степени деионизации. Таким образом, установлено, что удельные энергетические затраты на емкостную деионизацию воды для разбавленных растворов значительно меньше при использовании мозаичной мембраны по сравнению со стеклянным пористым сепаратором.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» с макроструктурой, обеспечивающей высокую эффективность их использования в процессах водоподготовки и водоочистки.

2. Показана возможность направленного регулирования структурных, сорбционных, физико-химических и электрохимических свойств полученных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» за счет термомеханического воздействия на стадии отверждения полимерной матрицы.

3. Выявлено каталитическое влияние нанодисперсных частиц оксидов металлов на кинетику и термодинамику процессов синтеза и формирования катионитовой матрицы. Установлены особенности структурообразования таких нанонаполненных материалов и дана оценка их физико-химических и сорбционных свойств.

4. Проведено математическое моделирование пространственной макроструктуры гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» на основе НФФ волокон.

5. На основании комплексных исследований установлена взаимосвязь технологических параметров получения и физико-химических свойств.

6. Показаны возможность и перспективность использования полученных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» в очистке от сульфат-ионов металлов, в качестве ионоселективных электродов и мембран для емкостной деионизации воды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Айнетдинов Д.В. Композиционные катионообменные мембраны «Поликон» на основе новолачных фенолформальдегидных волокон/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Н.Д. Письменская// Мембраны и мембранные технологии. – 2014. - Т.4. - №4. - С. 255-260.
2. Айнетдинов Д.В. Конформационный анализ химического взаимодействия реакционноспособных групп в материале «Поликон К». Часть 1/М.М. Кардаш, Д.В. Терин, Д.В. Айнетдинов и др.// Химические волокна. - 2015. - № 5. – С. 36 – 41.
3. Айнетдинов Д.В. Структурные и сорбционные особенности нанокompозитов «Поликон К»/ М.М. Кардаш, Д.В. Амбарнов, Д.В. Айнетдинов// Химические волокна. - 2015. - №6. – С. 65-68.
4. Айнетдинов Д.В. Влияние природы волокнистой основы композиционных мембран на их структуру, проводящие свойства и селективность/М.М. Кардаш, Н.А. Кононенко, Д.В. Айнетдинов и др.// Мембраны и мембранные технологии. - 2016. - №1. – С.41-47.
5. Айнетдинов Д.В. Влияние ультрадисперсных добавок Ni и Fe на физико-химические свойства нанокompозитов «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Д.В. Паляничко//Химические волокна. – 2018. - №2. – С. 20-21.
6. Ainetdinov D.V. Capacitive deionization of water using mosaic membrane// D.V. Ainetdinov, M.M. Kardash, Yu.M. Vol'fkovich, et al.// Desalination. – 2018. – Vol. 426. – P. 1-10.

Другие статьи и материалы конференций:

7. Ainetdinov D.V. Cation-exchange membranes «Polikon». Structure, properties, application/ М.М. Kardash, D.V. Ainetdinov, G.V. Aleksandrov// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2012. – P. 90-91.
8. Айнетдинов Д.В. Структура и свойства катионообменных мембран «Поликон» нового поколения/ М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Г.В. Александров// Композиционные материалы в промышленности: материалы Тридцать второй Междунар. конф. – Ялта-Киев, 2012. – С. 285-286.
9. Айнетдинов Д.В. Изучение ионной проводимости катионообменных мембран «Поликон»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Г.В. Александров// Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы IV Междунар. науч.-инновационной молодежной конф. – Тамбов, 2012. - С. 68 – 69.

10. Айнетдинов Д.В. Армирование как способ повышения комплекса свойств катионообменных мембран «Поликон»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Г.В. Александров//Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - №5(25). –С. 119-123.

11. Айнетдинов Д.В. Новолачные фенолформальдегидные волокна как перспективный наполнитель ПКМ/ М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Г.В. Александров// Научно-технологические и интеллектуальные системы в нанотехнологии: сб. материалов Всерос. молодежной конф. – Саратов, 2012. – С. 220-221.

12. Айнетдинов Д.В. Влияние волокнистых наполнителей на структуру и эксплуатационные характеристики композиционных материалов «Поликон»/ М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, И.А. Тюрин// Композиционные материалы в промышленности: материалы Тридцать третьей Междунар. конф. – Ялта-Киев, 2013. – С. 109-110.

13. Айнетдинов Д.В. Исследование электрохимических свойств катионообменных мембран «Поликон»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Д.В. Амбарнов// Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Междунар. конф. «Композит-2013». – Саратов, 2013. – С. 36-37.

14. Айнетдинов Д.В. Конформационный анализ гетероструктур «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Терин, Д.В. Айнетдинов и др.// Актуальные проблемы химической технологии: материалы республ. науч.-практ. конф. – Ташкент, 2014. – С. 59-61.

15. Ainetdinov D.V. Composite chemisorption materials «Polikon» on the basis of novolac phenol-formaldehyde fibers/М.М. Kardash, D.V. Ainetdinov// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2014. – P. 93-94.

16. Ainetdinov D.V. Chemical interaction variants of reactionary responsive groups in material «Polikon K»/М.М. Kardash, D.V. Terin, D.V. Ainetdinov et al.// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2014. – P. 95-96.

17. Айнетдинов Д.В. Конформационный аспект и особенности поликонденсационного наполнения в материале «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Терин, Д.В. Айнетдинов и др.//Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014): материалы Третьего Всерос. симп. «Кинетика и динамика обменных процессов» (с междунар. участием). – Воронеж, 2014. – С. 130-133.

18. Ainetdinov D.V. The kinetics of synthesis process and solidification of the cation exchange membrane «Polikon K»/М.М. Kardash, D.V. Terin, D.V.

Ainetdinov// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2015. – P. 118-119.

19. Айнетдинов Д.В. Влияние давления на структурные характеристики катионообменных материалов «Поликон К» на основе новолачных фенолформальдегидных волокон/М.М. Кардаш, Д.В. Амбарнов, Д.В. Айнетдинов//Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: материалы Междунар. конф. «Композит-2016». - Саратов, 2016. - С. 203-206.

20. Айнетдинов Д.В. Особенности кинетики получения и структуры нанонаполненных композитов «Поликон»/М.М. Кардаш, Д.В. Амбарнов, Д.В. Айнетдинов//Новые полимерные композиционные материалы: материалы XI Междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик, 2015. – С. 3-5.

21. Айнетдинов Д.В. Закономерности формирования структуры и свойств композиционных волокнистых ионообменных мембран «Поликон»/М.М. Кардаш, Г.В. Александров, Д.В. Айнетдинов//Мембраны-2016: материалы XIII Всерос. науч. конф. (с междунар. участием). - Нижний Новгород, 2016. - С. 457-458.

22. Айнетдинов Д.В. Влияние функциональных групп активированных углей и катионо-анионообменных мембран на характеристики суперконденсаторов и емкостной деионизации (опреснения) воды/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Ю.М. Вольфович// Актуальные процессы адсорбции: материалы III Всерос. конф. (с междунар. участием). – М. 2016. – С. 89-90.

23. Айнетдинов Д.В. Изучение влияния давления на вольт-амперные характеристики материалов «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Р.С. Полный//Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: сб. ст. по материалам V-VI Междунар. науч.-практ. конф. – М. 2017. - №5-6(3). – С. 121-125.

24. Ainetdinov D.V. Capacitive deionization of water using membrane of mosaic structure/ М.М. Kardash, D.V. Ainetdinov, Yu.M. Volkovich// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2017. – P. 382-384.

25. Айнетдинов Д.В. Влияние ультрадисперсных добавок Ni и Fe на структурные и сорбционные свойства нанокomпозиционных материалов «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Айнетдинов, Р.С. Полный// Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: материалы III Междунар. конф. молодых ученых. – Энгельс, 2017. – С. 92-95.

26. Ainetdinov D.V. Influence of modifying additives on structure and properties of multifunctional nanocomposites Polikon K/М.М. Kardash, D.V.

Ainetdinov, R.S. Polnyi// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2017. – P. 27-28.

27. Ainetdinov D.V. Smart hybridization of polymeric ion exchange material «Polikon K» based on novolac phenol-formaldehyde fibers by inorganic nanoparticles/M.M. Kardash, D.V. Ainetdinov, D.V. Terin// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2018. – P. 26-28.

28. Ainetdinov D.V. Capacitive deionization of water with cation – anion exchange membrane of mosaic structure/ M.M. Kardash, D.V. Ainetdinov, Yu.M. Volfkovich// Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference. – Krasnodar, 2018. – P. 311-313.

29. Айнетинов Д.В. Влияние ультрадисперсных частиц Ni и Fe на структуру и свойства разрабатываемых нанокompозитов «Поликон К»/Д.В. Айнетинов, М.М. Кардаш, Д.В. Паляничко// ФАГРАН-2018: материалы VIII Всерос. науч. конф. (с междунар. участием).- Воронеж, 2018. – С. 485-487.

Патенты:

30. Полезная модель 179768 Российская Федерация, МПК В 01 D 71/06, В 01 D 69/12, С 08 J 5/22. Биполярная мембрана/Кардаш М.М., Терин Д.В., Айнетинов Д.В., Цыпляев С.В., Вольфович Ю.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» - №2017119677; заявл. 05 октября 2017 г.; опубл. 23.05.2018, Бюл. №15, 2018.