

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А.»

На правах рукописи



**Айнетдинов Денис Валерьевич**

**РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ  
КАТИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
профессор М.М. Кардаш

**Саратов – 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Информационный анализ с целью выбора направления исследования.....	9
1.1 Полимерные композиционные материалы.....	9
1.1.1 Направления использования композиционных материалов.....	12
1.1.2 Нанотехнологии как перспективное направление развития композиционных и полимерных материалов.....	15
1.2 Обзор перспективных технологий водоподготовки и водоочистки .....	19
1.2.1 Водоочистка с использованием полимерных ионообменных мембран.....	26
1.2.2 Мембраны и нанотехнологии.....	30
1.3 Модификация ионообменных материалов.....	31
2 Объекты и методы исследования .....	46
2.1 Объекты исследования .....	46
2.2 Методы исследования.....	48
3 Исследование особенностей и вариативностей, присущих вероятностной структуре «Поликон К» на основе новолачных фенолформальдегидных волокон.....	58
3.1 Исследование влияния термомеханического воздействия на структуру и свойства гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К».....	59
3.1.1 Оценка транспортных и массообменных характеристик материалов «Поликон К» в составе каналов обессоливания электродиализных установок.....	71

3.2 Установление корреляционных зависимостей процесса получения разрабатываемых гетерогенных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» с их структурными и физико-химическими характеристиками.....	75
4 Оценка эффективности использования гетерогенных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» .....	95
Выводы.....	100
Список сокращений и обозначений.....	101
Список использованной литературы.....	102
Приложения.....	125

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается положительная тенденция спроса на полимерные композиционные материалы, занимающие одно из важнейших мест в современных технологиях. Однако, несмотря на многообразие существующих материалов, они не всегда отвечают постоянно растущим требованиям: технологичности, термостойкости, радиационной устойчивости, механической прочности. Одним из широко востребованных видов полимерных композиционных материалов являются ионообменные волокнистые материалы, полученные методом поликонденсационного наполнения, в основе которого заложен принцип диффузии молекул мономеров в поры волокнистой системы, неоднородность и дефектность которой служат своеобразными «нанореакторами» для синтеза полимерной матрицы, в результате чего происходят значительные изменения в процессе ее структурирования, и обеспечивают формирование многоуровневых полиструктур [1].

Одним из важнейших достоинств этого способа является возможность получения волокнистых композиционных хемосорбционных материалов с заданным уровнем свойств, наиболее полно отвечающим характеру и условиям эксплуатации, за счет возможности регулирования структуры.

Эффективными направлениями в расширении целевых возможностей ионообменных композиционных материалов являются выбор «активного» волокнистого наполнителя и введение добавок различной природы, что позволяет регулировать структуру и свойства (пористость, влагоемкость, электрохимические показатели). По результатам литературного и патентного анализа выявлена перспективность использования в качестве модифицирующих добавок неорганических ультрадисперсных частиц металлов [2]. Бесспорно, усовершенствование технологии для получения гетерогенных катионообменных полимерных материалов с многофункциональным комплексом свойств является актуальной научно-прикладной задачей.

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.

# 1 ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ЦЕЛЬЮ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 1.1 Полимерные композиционные материалы

В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие традиционные материалы, как металл и дерево. Возможности полимерных материалов безграничны благодаря многообразию полимеров и наполнителей, вариативности составов на их основе и модификаций [3]. Объем российского рынка в мировом производстве композитов составляет примерно 1 %, а сама отрасль крайне импортозависима: из-за границы ввозятся оборудование и основное сырье — смолы, отвердители, наполнители для сэндвич-структур, препреги. Поэтому введенные за последние 4 года санкции дают положительный эффект – создание отечественным производством аналогов зарубежной продукции для покрытия собственных потребностей, вследствие чего достигается независимость от мирового рынка [4].

По данным Минпромторга, производством композитов в России занимаются около 150 предприятий, специальные композитные кластеры созданы в Татарстане, Московской и Саратовской областях. В июле 2017 года ООО «ПМ-Композит» начал строительство в ОЭЗ «Тольятти» завода по созданию полимербетонного и прессового производства продукции из композиционных материалов. Кроме того, в декабре 2017 года НПП «Полипластик» разработало эксклюзивные марки композитов для новых моделей Ford [5].

Несмотря на это, основными причинами отставания России на рынке композиционных материалов являются:

- отсутствие качественного отечественного сырья и оборудования для производства композитов;
- неразвитость современной нормативной базы;
- нехватка квалифицированных кадров в отрасли;
- разрозненность игроков рынка и отсутствие эффективных объединений;

- ограниченный доступ к финансовым ресурсам.

Решение данных проблем является главной задачей [6].

В связи с этим были разработаны приоритетные направления развития полимерных материалов и технологий их переработки для различных отраслей промышленности до 2030 года с целью:

- создания опережающей научно-технической базы по технологиям и материалам, являющейся основой постоянного развития экономики, базирующейся на анализе и прогнозе рынка, форсайта развития науки и технологий;

- создания нового технологического уклада в промышленности, соответствующего развитию сложных технических систем при помощи формирования прорывных технологий в области материалов и переработки сырья;

- образования в Российской Федерации центра, занимающегося разработкой перспективных материалов и технологий мирового уровня как основного двигателя усовершенствования российской промышленности (одним из главных в стране центров в области разработки композитов и изделий на их основе является МИЦ «Композиты России» [7]);

- установления высоких темпов инновационной активности, которая обеспечит конкурентоспособность российских материалов и технологий, а также интегрирование создаваемых технологий в различные отрасли промышленности;

- достижения глобальной конкурентоспособности и мирового уровня российских материалов и технологий.

В результате анализа развития науки и технологии за рубежом показано, что в мире активно развиваются и продолжают свое развитие в будущем следующие группы материалов: интеллектуальные материалы, метаматериалы, интерметаллиды, нанокристаллические и аморфные металлы, полимерные и полиматричные композиты, высокотемпературные металлические материалы, сплавы с памятью формы, долговечная керамика, слоистые материалы и др. [8].

В наше время предъявляются высокие требования к полимерным композиционным материалам. Они должны иметь повышенные эксплуатационные характеристики в сравнении с традиционными материалами (механические, изоляционные, химические, коррозионные) и обладать потенциально высокой экономической выгодой от их внедрения в эксплуатацию (снижение массы, повышение производительности, простота установки и сборки). Большинство композиционных материалов превосходит по физико-механическим параметрам лучшие металлические (титановые и алюминиевые) сплавы. Их использование дает возможность уменьшить вес изделия (самолета, ракеты, космического корабля) и, соответственно, понизить расход топлива. В итоге, сегодня в скоростной авиации применяют от 7 до 25 % (по весу) полимерных композиционных материалов, которые таким образом снижают вес изделия от 5 до 30 %. Например, в США был сконструирован экспериментальный сверхдальний самолет «Вояджер», созданный практически целиком из армированных пластиков (а точнее, из углепластика - материала, состоящего из углеродных волокон) [9]. Данный самолет облетел вокруг Земли без посадки. Следует отметить и то, что при его создании из полимерных композиционных материалов в отходы уходит не более 10÷30 % материала, в то время как при получении изделий из высокопрочных сплавов титана и алюминия, применяемых в авиации, отходы могут в 4÷12 раз превышать массу изделия.

Другой пример – создание автодорожного моста с экспериментальным пролетным строением из пультрузионных стеклопластиковых профилей. Этот мост построен через р. Пашенка, соединяющий населенный пункт Красный Яр с селом Сосновка. Проведенные статические и динамические испытания выявили соответствие фактической работы пролетного строения с расчетной схемой, которая была заложена при его проектировании, что позволяет эксплуатировать мостовой переход без ограничений массы и скорости движения. Была специально разработана система мониторинга для контроля над его техническим состоянием, в связи с тем, что данный автодорожный мост

является абсолютно новым конструктивным решением, которое раньше не реализовывалось в инженерной практике. Проводимые измерения в рамках мониторинга в процессе эксплуатации автодорожного моста дают возможность собирать данные о поведении конструкции в реальных условиях эксплуатации и фактическом состоянии для правильного планирования работ по содержанию [10].

Опыт применения полимерных композиционных материалов показал, что максимальную пользу от их применения позволяет достичь творческий подход в проектировании изделия, при этом учитываются особенности свойств армированных пластиков и технологии их получения.

Помимо этого, при получении деталей из полимерных композитов требуются меньшие трудовые и энергетические затраты, сокращается стадийность производства, появляется возможность сразу сделать одну большую деталь без необходимости изготовления большого количества мелких деталей и последующего их соединения болтами или сваркой [11].

### **1.1.1 Направления использования композиционных материалов**

В настоящее время полимерные композиционные материалы получают все большее значение как основные конструкционные и функциональные материалы не только для ракетной, авиационно-космической, но также и в других отраслях техники. Они могут быть успешно применены в энергетическом трубостроении, гражданском строительстве, ж/д транспорте, а также в горнорудной, химической и медицинской отраслях промышленности. Диапазон применения данных материалов повышается с каждым днем и можно уверенно говорить, что они являются материалами будущего [12].

В машиностроительной отрасли полимерные композиционные материалы достаточно широко используются для получения защитных покрытий на поверхностях трения, а также конструирования различных деталей для двигателей внутреннего сгорания (поршни, шатуны) [13].

В мембранной технологии полимерные композиты применяются для разработки ионообменных мембран, играющих одну из важных ролей в решении мировых проблем, стоящих перед человечеством. Экологическая чистота, малые энергозатраты и относительная простота технологического решения являются причинами широкого применения мембранных процессов в многочисленных областях деятельности, в первую очередь для высокоэффективного разделения газообразных и жидких сред, извлечения ценных компонентов из промышленных сточных вод и газовых выбросов, сепарации ионов в батареях, топливных элементах, для электрохимических процессов. Существуют сферы применения, где мембранная технология в принципе не имеет конкурентов, такие как аппараты «искусственная почка» и «искусственное легкое», получение сверхчистых веществ и зон в микроэлектронике, выделение термолабильных биологически активных веществ и др. К примеру, в США есть производство биокаталитических мембран, энерго- и информационно-преобразующих мембран в лабораторном масштабе, которые используются как биосенсоры в устройствах для мониторинга. В России мембранные технологии занимают ведущую позицию в мире во многих направлениях развития, таких как физикохимия мембранного разделения, разработаны способы получения мембран разных типов, созданы производства мембранных установок и модулей. Данные установки предназначены для разделения и очистки жидкостей с использованием современных неорганических мембран - аппараты для газоразделения, мембранные аппараты для разделения плазмы крови, мембранные элементы для очистки воды и органических жидкостей и др. [14 - 16].

Композиционные материалы, помимо высоких прочностных характеристик, обладают достаточно высокой стойкостью к коррозионным воздействиям и гидрофобностью, что является важным условием их использования в судостроении. При создании изделий, предназначенных для спасения людей при пожаре на воде, используют композиты с высокой огне- и теплостойкостью [17].

В химической промышленности большинство конструкций подвергается воздействию агрессивных сред. Длительное воздействие химикатов на изделия из металла и других традиционных материалов приводит их в негодность. В данном случае использование композиционных материалов является идеальным решением. В большинстве случаев для изготовления емкостей и резервуаров, трубопроводов, трапов, настилов, используемых для транспортировки и хранения химически агрессивных веществ, применяют стеклопластик из винилэфирных и полиэфирных смол. В результате полученные изделия обладают широким диапазоном эксплуатационных температур и имеют повышенный срок службы по сравнению с металлом. Они обладают небольшим весом, позволяющим экономить на транспортных расходах, высокими физико-механическими характеристиками, устойчивостью к коррозии и гниению [18].

Композиционные материалы находят широкое применение в ветроэнергетике (изготовления лопастей и аэродинамических труб, ветряных энергогенераторов) за счет высокой устойчивости к воздействию агрессивной внешней среды. Лопасты, изготовленные из композиционных материалов, снижают стартовую скорость вследствие своей невысокой массы, в том числе исключают возможность возникновения помех при работе теле- и радиоприемников. Для создания лопастей несущего винта ветрогенераторов используют ненасыщенные полиэфирные или эпоксидные смолы в сочетании со стекловолокном или углеродным волокном [19].

В сфере медицинской промышленности полимерные материалы применяются для конструирования деталей медицинских приборов и инструментов, систем переливания крови, шприцев, предметов ухода за больными, лабораторного оборудования, упаковки, катетеров, бужей, дренажных трубок, зондов, упаковки ЛС, оправ и линз и многого другого.

Особую значимость имеют полимерные материалы при проектировании эндопротезов, искусственных органов, так как они имеют длительный контакт с живым организмом. Широкое применение полимерам нашли в различных

видах хирургии. Например, в восстановительной хирургии используются биоинертные и биоассимилируемые полимеры. Они применяются для постоянной или временной замены пораженных или утраченных тканей и органов живого организма. В сердечно-сосудистой хирургии применение полимеров связано в первую очередь с протезированием клапанов сердца и сосудов. В хирургии внутренних органов и тканей при операциях на легких, пищеводе, кишечнике, мочевыводящих путях применение полимерных материалов все еще носит характер экспериментальных работ, и лишь сравнительно небольшой круг материалов нашел широкое клиническое применение. К таким материалам в первую очередь следует отнести клеящие композиции на основе эфиров цианакриловой кислоты. В травматологии и ортопедии для создания различных изделий внешнего протезирования большое распространение получили ПЭ, ПВХ, стеклопластики, жесткие и эластичные пенопласты [20-23].

### **1.1.2 Нанотехнологии как перспективное направление развития композиционных и полимерных материалов**

Главной движущей силой науки XXI века признаны нанотехнологии и технологии получения композиционных материалов. В ближайшем будущем они будут определять развитие большинства отраслей экономики. Одним из наиболее приоритетных направлений исследования является разработка многофункциональных полимерных нанокомпозитов, основанных на слоистых глинистых минералах, оксидах металлов, углеродных наноматериалах, функциональной металлоорганике и др. [24].

В развитых странах огромную роль придают разработке и производству нанополимерных композитов. В частности, в США существует национальная программа развития нанокомпозитов «Нанотехнологическая инициатива», в рамках которой проводятся исследования по разработке тонкой конструкционной керамики, нанокатализаторов, высокопрочных сплавов,

магнитных наносистем, материалов с особыми электретными свойствами и наноструктурированных покрытий. В странах Евросоюза (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария) и Японии ведутся работы по созданию нанокатализаторов, полимерных и металлополимерных нанокомпозитов, жаропрочных сплавов и сплавов сверхбыстрого затвердевания [25].

В России главным центром разработок в области нанотехнологий является АО «РОСНАНО». Группа содействует развитию государственной политики по развитию nanoиндустрии, инвестируя в высокотехнологичные проекты, создавая на территории страны новые производства. За девять лет существования АО «РОСНАНО» открыло 73 завода, которые работают в 32 регионах России.

Ведущими направлениями в исследовании нанотехнологий являются:

- разработка легких и прочных материалов для применения в технике, медицине, биотехнологии, космосе, охране окружающей среды;
- создание датчиков последнего поколения, применяющихся на высокотехнологическом производстве;
- создание лекарственных препаратов, их активное применение в жизни;
- совершенствование методов научных исследований мониторинга окружающей среды и их постоянное использование;
- разработка простых и дешевых методов очистки и обессоливания воды;
- создание новых сельскохозяйственных препаратов и удобрений;
- разработка миниатюрных космических систем и систем запуска для более глубокого изучения космоса [26].

Широкое распространение получили нанокомпозиционные материалы, которые содержат частицы металла в полимерной матрице. Свойства композиционного материала изменяются в зависимости от размеров частиц металлов, в том числе за счет изменения доли границ раздела. Введение наночастиц металлов приводит к надмолекулярной структурной реорганизации полимерной матрицы. На основе металлонаполненных полимерных композитов

производятся, к примеру, электропроводящие композиционные материалы для нагревательных элементов, датчиков температуры. Внедрение в полимерную матрицу наночастиц металлов с размерами, превышающими расстояние между цепями, сшивками и кристаллическими блоками, обуславливает значительные структурные изменения и приводит к снижению эксплуатационных характеристик композита [27 - 29].

Применяются полимерные композиты с керамическим наполнителем, представляющим собой слоистые силикаты и керамические нанопорошки, где слоистая структура достигается благодаря использованию природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, встречающихся, к примеру, в глинах. Слой вермикулита толщиной  $\approx 1$  нм насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой (бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой) в процессе реакции ионного обмена, а затем проводят полимеризацию. Слоистые силикаты обладают сорбционными и биоцидными свойствами, благодаря чему были разработаны полимерные нанокпозиционные материалы для дезинфицирования и очистки воды. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными физико-механическими свойствами, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя [30 - 32].

Наноматериалы с введенными углеродными нанотрубками в полимерную матрицу получают по одностадийной технологии. В результате одновременно происходит формирование ультрадисперсных частиц углерода и связывающей их углеродной матрицы с последующим образованием нанокпозиционного материала типа С-С в одном и том же реакторе (неорганический, со сфероидными включениями). По физико-механическим характеристикам углеродный наноматериал во много раз превосходит лучшие марки традиционных углеродных материалов. Он хорошо поддается механической обработке. Высокие физико-механические показатели в сочетании с

наноразмерными дискретными элементами структуры дают возможность разрабатывать детали самой разной геометрической формы, вплоть до формы с острыми кромками, с полированной поверхностью до высокого класса чистоты. Композиционные материалы, наполненные углеродными нановолокнами (нановолокнистые) и фуллеренами (со сфероидными включениями), являются перспективными материалами для работы в условиях ударных динамических воздействий, к примеру, для бронежилетов [33 - 35].

В настоящее время биоккомпозитные материалы - современный, инновационный продукт, в котором в полимерную матрицу вместо синтетических наполнителей вводят природные материалы, которые по большей части являются отходами: опилки, целлюлоза, торф, волокна льна, конопли, древесины и т.д. [36 - 38].

Новые направления, в которых будут востребованы наноматериалы и нанотехнологии: спинтроника, молекулярная электроника, квантовая логика, а наиболее перспективным следующим этапом, вероятно, будет интеграция фотоники на полупроводниковых гетероструктурах с кремниевыми чипами. Значительное место наноматериалы и нанотехнологии найдут также в медицине при диагностике и доставке препаратов, в фармакологии при разработке новых препаратов, в биологии и сельском хозяйстве для стимулирования роста растений.

Проблемой серийного использования нанотехнологий остается контроль качества закупаемого сырья, используемого для производства наноматериалов, и самих получаемых материалов, так как испытательные лаборатории, контролирующие серийную продукцию наноиндустрии, не оснащены необходимым испытательным оборудованием. Поэтому будут разрабатываться критерии, методы, средства и нормативная документация для серийного контроля качества наночастиц, композитов и технологических процессов изготовления наноструктурированных материалов [39].

Индустрия пластмасс будет испытывать постоянную потребность в совершенствовании технологии их производства и потребления.

Многочисленные исследования, проводимые учеными и специалистами в этой области, еще раз подтверждают не до конца раскрытые потенциальные возможности целенаправленного улучшения качества полимерных нанокомпозитных материалов. Объясняется это тем, что для регулирования структуры, а соответственно свойств полимерных материалов мы должны, прежде всего, правильно сформулировать цели и задачи проводимых исследований с учетом ожидаемого улучшения их эксплуатационных характеристик. Уместно отметить, что наночастицы не следует рассматривать, как «панацею от всех бед» и поэтому к их практическому применению в составе полимерной матрицы следует подходить продуманно и с учетом конечной цели исследования. Если мы будем наблюдать улучшение в изменении одной или двух характеристик нанокомпозитов, то это в некоторых случаях может сопровождаться и некоторым ухудшением других свойств. И это вовсе не недостаток, а закономерный ожидаемый процесс. Поэтому, при разработке стратегии исследования мы должны определиться, прежде всего, с выбором приоритетных свойств нанокомпозитов и осуществлением системного селективного подхода для улучшения их качества. Следует принять к сведению и то обстоятельство, что научная база по разработке и исследованию новых полимерматричных композитов сравнительно хорошо развита, а вот принципы планирования экспериментальных исследований и разработок при переходе от микро-размерных к наноразмерным частицам наполнителя еще не претерпели каких-либо фундаментальных изменений [40].

## **1.2 Обзор перспективных технологий водоподготовки и водоочистки**

Одними из перспективных областей применения нанотехнологий являются процессы водоподготовки и водоочистки с использованием ионообменных материалов [41].

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам ионообменные материалы нашли самое широкое применение практически во всех областях

науки и производственной практики. С их помощью решается одна из самых актуальных социальных и экологических проблем — защита окружающей среды.

С помощью ионитов возможно эффективное решение следующих практических задач:

- водоподготовка, умягчение или полная деионизация воды — одна из наиболее емких по применению, важных и практически монопольных областей технологии;
- концентрирование ионов и органических веществ;
- газоулавливание химически активных примесей промышленных производств;
- улучшение ионного обмена в почвах и внесение необходимых для роста растений микроэлементов и удобрений.

Применение ионного обмена позволило осуществить непрерывные технологические процессы, а в ряде случаев их автоматизировать, проводить тонкие кинетические исследования с помощью катализа ионитами. Возрастает потребность в ионитах для ядерной энергетики. Атомные электростанции потребляют иониты для расщепляющегося топлива, обескислороживания, для очистки воды контуров ядерных реакторов и т. д. Это потребует большого количества ионитов, пригодных для использования в радиационно-химической технологии.

В наше время синтетические органические ионообменники (ионообменные смолы) все больше находят технологическое применение. Данные ионообменники представляют собой высокомолекулярные соединения, чьи углеводородные радикалы формируют пространственный каркас или матрицу с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами [42, 43].

Каркасом синтетического ионообменного материала является сшитый полимер, например, продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола. Функциональная группа состоит из закрепленного на матрице анкерного иона и

противоиона. В качестве примеров функциональных групп и соответствующих ионообменных материалов можно привести следующие:

- 1) для катионообменников (в Н-форме):
  - $\text{SO}_3\text{H}$  (сульфополистирольные смолы);
  - $\text{CO}_2\text{H}$  (карбоксилированные полиметакрилаты);
  - $\text{PO}_3\text{H}_2$  (полиалкилфосфонаты);
- 2) для анионообменников (в ОН-форме):
  - аммониевые основания –  $\text{NR}_2\text{H}(\text{OH})$ ;
  - аминогруппы различной степени замещения –  $\text{NH}_3(\text{OH})$ ,  
 $=\text{NH}_2(\text{OH})$ .

В качестве противоионов могут выступать любые катионы (для катионитов) или анионы (для анионитов). Ионит в таком состоянии называется ионитом в солевой форме.

В отличие от смол ионообменные текстильные материалы имеют более развитую поверхность, и, следовательно, ионообменные процессы на них протекают с большими скоростями, что позволяет осуществить ионный обмен на малогабаритном оборудовании типа фильтр-прессов. Это дает возможность улавливать ионы из растворов и одновременно осуществлять механическую фильтрацию, чего практически не удастся достичь на ионообменных колонках. Ионообменные ткани можно использовать также в качестве каркасов гетерогенных мембран [44].

Ионообменные волокна и ткани получают двумя методами — радиационно-химическим и химическим. В качестве исходных материалов используют поливинилспиртовые, полипропиленовые, политетрафторэтиленовые, поливинилхлоридные, целлюлозные и другие волокна и ткани. По первому методу на полимерные материалы прививают из жидкой или газовой фазы акриловую или метакриловую кислоту, метилметакрилат или акрилонитрил (с последующим омылением), 4-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, стирол (с последующим сульфированием, аминированием и другими полимераналогичными

реакциями). В зависимости от типа используемого мономера получают анионо- и катионообменные волокна и ткани с емкостью от 2 до 7 мг-экв/г. Иониты, содержащие различные функциональные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OON}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.), получают также химической обработкой поливинилспиртовых, полиеновых и целлюлозных волокон [45, 46].

Ионообменные мембраны представляют собой пленки или пластины, разработанные на основе ионообменных полимерных материалов. Для повышения прочностных показателей ионообменные мембраны армируют синтетическими тканями, сетками и неткаными материалами.

Существует классификация ионообменных мембран, основанная на двух основных параметрах – структуре и знаку заряда. По структуре различают гетерогенные, гомогенные и интерполимерные мембраны. По знаку заряда функциональных групп мембраны подразделяют на катионообменные, анионообменные и амфотерные. К отдельному классу данных материалов относят биполярные мембраны [47].

Гетерогенными мембранами являются материалы в виде полимерной пленки, состоящей из тонкодисперсного ионита, который распределен в инертном связующем материале. Данные материалы состоят из 2-х и более фаз, в котором транспорт ионов протекает как между частицами самого ионита, так и через раствор, распределенный между частицами или с учетом двух данных условий. Для усиления механической прочности полимерные листы армируют лавсаном либо капроном. Для получения отечественных промышленных гетерогенных мембран (МК-40, МК-41, МА-40, МА-41) в качестве ионообменной смолы используют КУ-2, КФ-1, АВ-17, ЭДЭ-10П [48].

На данный момент существует следующие способы введения частиц ионообменной смолы в связующее вещество.

- 1) Связующее и ионообменный материал в сухом виде в форме порошка смешиваются и спрессовываются в листы при определенных технологических параметрах.

2) При определенных давлении и температуре создается брикет, который состоит из частиц смолы, где промежутки между частицами смолы удаляются. Следующим этапом в брикет вводят частично заполимеризованное связующее, находящееся в жидком виде, которое в результате полностью полимеризуется внутри брикета.

3) Связующее, переведенное в полужидкое пластическое состояние за счет подогреваемого смесительного барабана, куда затем добавляются частицы ионообменной смолы, тщательно перемешивается, и полученная смесь пропускается через валки.

4) Связующее, переведенное в полужидкое пластическое состояние с помощью добавления пластификатора, замешивается при определенной температуре, куда затем добавляются частицы ионообменной смолы. После получения однородной смеси вся масса спрессовывается в виде листов.

5) Тонкоизмельченная ионообменная смола диспергируется в связующем, растворенном в легко испаряемом растворителе. Эта смесь затем отливается на армирующую ткань для получения мембраны. Содержание ионообменной смолы в создаваемой мембране должно превышать 80 %. Частицы данной смолы в гетерогенных мембранах, полученных по вышеизложенным методам, имеют сферическую или неправильную форму; их размер обычно не превышает 100 мкм. Большинство промышленных катионообменных мембран содержат сульфогруппы, а анионообменных – группы четвертичных аммониевых оснований, например,  $[-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]$  [49].

Гомогенные мембраны представляют собой полимерный лист, в котором ионообменный компонент составляет сплошную непрерывную фазу. Данный тип мембран является материалом с определенным молекулярно-массовым распределением. Для повышения прочностных характеристик промышленные гомогенные мембраны армируют тефлоновой сеткой. Их получают в результате поликонденсации мономеров с фиксированной ионной группой, на кислотостойкой и щелочестойкой пластине для создания пленки. К примеру, для получения катионитовой мембраны осуществляют поликонденсацию

фенолсульфоновой или салициловой кислоты с формальдегидом. А для получения анионообменной мембраны проводят конденсацию ароматического амина или алифатического полиамина с формальдегидом [50]. Фирмой «Дюпон де Мур» (США) в 1962 г. была впервые произведена гомогенная сульфокатионитовая мембрана «Нафион» на фторуглеродной основе [51]. В последние годы мембрана «Нафион» нашла широкое применение в качестве твердого электролита в топливных элементах. В России выпускают аналог «Нафион» - гомогенную мембрану МФ-4СК, которую получают путем сополимеризации перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом и последующим щелочным омылением сульфонгилфторидных групп [52].

Интерполимерные мембраны представляют собой материалы, построенные из плотно переплетенных макромолекул полиэлектролита и инертного термопластичного полимера. Их условно относят к гомогенным мембранам, в то же время отсутствие химической связи между макромолекулами полиэлектролита и инертного полимера выделяет их в отдельную группу мембран. Данный тип мембран получают совмещением двух полимеров: ионообменника, приобретающего в результате химической обработки свойства полиэлектролита, и связующего. Пленка не растворяется в воде за счет того, что образуется огромное переплетение цепей водорастворимых полиэлектролитов с цепями нерастворимых в воде веществ, хотя и не формируется поперечно-связанная матрица. Интерполимерные мембраны применяют в процессах диффузионного диализа [53].

Биполярная мембрана представляет собой полимерный композит, состоящий из двух слоев, один из которых является катионообменным, а другой - анионообменным. В электрическом поле данная мембрана за счет электролитического разложения воды в области биполярного контакта формирует разнонаправленные потоки  $H^+$  и  $OH^-$  ионов. Первая биполярная мембрана была получена в 1956 году. По своей структурной организации мембраны могут быть гомогенными и гетерогенными. В качестве гомогенных ионообменных слоев выступают функционализированные ионообменные

группы (для придания полимерам ионообменных свойств чаще всего проводят реакции аминирования с участием триметиламина или сульфирования хлосульфоновой кислотой с последующим гидролизом раствором щелочи) полимеров: сополимер стирола и дивинилбензола, полисульфон, полиэфирсульфон, политетрафторэтилен, полиэфирэфиркетон, полифениленоксид. Гетерогенные ионообменные слои содержат матрицу на основе сополимера стирола и дивинилбензола, эпихлоргидрина и полиэтиленimina, ионообменными группами являются первичные, вторичные, третичные амины (анионообменный слой), сульфогруппы, фосфорнокислотные, карбоксильные группы, пиридиновые (катионообменный слой); в качестве полимерного связующего выступают полиэтилен, полипропилен или полихлорвинил [54, 55]. Существует несколько основных способов формирования биполярных мембран, зависящих от структуры исходных компонентов. При получении их из двух противоположно заряженных гомогенных мембран применим способ простого механического скрепления мокрых мембран при небольшом давлении или метод склеивания при помощи связующего компонента. Несмотря на ряд недостатков: необходимость точного подбора условий процесса (давления и температуры), последующего охлаждения и обработки полученного образца, наиболее распространенным способом получения биполярных мембран является метод горячего прессования исходных термопластичных гетерогенных катионообменной и анионообменной мембран [56].

В настоящее время мембранные материалы получают все большее промышленное применение, благодаря открытию Хейманом и О'Доннелом в 1948 году эффекта высокой электропроводимости ионитов в набухшем состоянии, а также применяются в разнополярных ионообменных мембранах для обессоливания воды в электродиализаторе [57-59]. В рамках водоподготовки мембраны являются незаменимыми материалами и в дальнейшем их использование в водоподготовительных установках будет только расти.

Современные рыночные условия характеризуются высоким уровнем конкуренции [60]. Снижение себестоимости продукции – один из решающих факторов, позволяющий производителям выживать в конкурентной среде [61, 62]. В свою очередь, эксплуатационные расходы во многом определяют себестоимость продукции. Затраты на водоподготовку и очистку стоков – неотъемлемая часть эксплуатационных расходов любого производственного предприятия. Решение задачи сокращения эксплуатационных расходов лежит во внедрении современных технологий. Всё это связано с одной из злободневных задач современной химии высокомолекулярных соединений – созданием и разработкой процессов получения ионообменных полимеров, с дальнейшим изучением научных основ управления эксплуатационными свойствами полученных ионообменных материалов [63, 64].

### **1.2.1 Водоочистка с использованием полимерных ионообменных мембран**

В наши дни очистка сточных вод с использованием мембранных методов является одним из эффективных и конкурентоспособных решений, по сравнению с традиционными методами. Большинство зарубежных предприятий производят мембраны различных типов, мембранные модули и установки очистки природных и сточных вод на их основе. В России мембранные технологии недостаточно исследованы, особенно в области очистки сточных вод, по причине недостатка практических и теоретических исследований [65].

Мембраны, как и другие ионообменные материалы, можно воспринимать как полупроницаемые барьеры: они пропускают воду, одновременно с этим задерживая примеси. Тем не менее, при обычном фильтровании из воды удаляются относительно крупные образования – дисперсные и крупные коллоидные примеси, тогда как мембранные технологии можно использовать для извлечения как мелких коллоидных частиц, так и растворенных соединений. Для этого в мембранах должна быть развитая, многоуровневая система пор.

Движущей силой, заставляющей жидкость проникать через препятствие в виде тонкой перегородки, может быть:

а) приложение давления.

Процесс микрофльтрации используют для разделения растворителя от коллоидных или взвешенных микрочастиц, размер которых колеблется в диапазоне 0,1-10 мкм, при рабочем давлении 0,03-0,1 МПа. Данный метод достаточно эффективен для подготовки растворов к проведению таких процессов мембранного разделения, как обратный осмос и ультрафльтрация [66 - 68].

Ультрафльтрация – процесс разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений (при размере частиц в диапазоне 0,001-0,02 мкм и давлении 0,1-10 МПа), а также их фракционирования и концентрирования. Используется в том случае, когда молекулярная масса растворенных компонентов превышает молекулярную массу растворителя [69 - 71].

Обратный осмос – еще один вид баромембранного разделения истинных растворов (при размере частиц в диапазоне 0,0001-0,001 мкм и давлении 3,0-10 МПа). Обширно применяется для процесса обессоливания растворов и получения особо чистой воды [72 - 74].

Относительно недавно в ряду баромембранных методов появился промежуточный между ультрафльтрацией и обратным осмосом процесс нанофльтрации (в котором размер удерживаемых частиц составляет 1 нм; при диапазоне давлений 0,8-3 МПа). Разработанные нанофльтрационные мембраны достаточно успешно разделяют моновалентные ионы от ди- и поливалентных. Данный метод используется для предварительной очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей. Окончательная стадия очистки проходит либо методом ионного обмена, либо электродиализом [75 - 77].

б) разница концентраций растворенных веществ.

Первапорация – это процесс, применяемый для разделения трудноразделимых примесей веществ путем испарения через мембрану. Испарение через мембрану представляет собой процесс мембранного разделения жидкостей, при котором смесь протекает к одной стороне селективно проницаемой непористой мемbrane, а прошедшие через нее вещества (пермеат) удаляются в виде пара с ее обратной стороны [78 - 80].

Мембранное газоразделение представляет собой разделение на составляющие компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании пористых перегородок с преимущественным размером пор 10 мкм разделение газов происходит за счет кнудсеновской диффузии. При применении непористых мембран разделение газов проводится за счет разной скорости диффузии компонентов через перегородки. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2-3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше [81 - 83].

в) разница температур по обе стороны перегородки.

Термоосмос представляет собой движение жидкости в тонкопористой среде под действием градиента температуры. Это явление всесторонне было исследовано Б.В. Дерягиным, который установил, что в основе термоосмоса лежит отличие энтальпии в различных поверхностных слоях жидкости в капилляре от объемного значения. При наличии вдоль оси капилляра градиента температуры возникает движение жидкости - термоосмос. Скорость термоосмотического потока пропорциональна перепаду температуры на концах капилляра [84 - 86].

Другим процессом, проходящим под действием разницы температур, является мембранная дистилляция. В ходе данного процесса две жидкости или два раствора отделены микропористой мембраной и поддерживаются при разных температурах. При этом растворы не должны смачивать стенки пор мембраны, а разность давлений по разные стороны от мембраны должна быть ниже капиллярного давления. В этих условиях раствор не заполняет поры мембраны, и через нее может проходить только пар, испаряющийся со стороны

жидкости с более высокой температурой, где давление пара более высокое, и конденсируется со стороны жидкости с более низкой температурой. Транспорт раствора через мембрану протекает в три этапа: испарение жидкости со стороны повышенной температуры, перенос пара сквозь поры мембраны и конденсация паров со стороны пониженной температуры. Таким образом, мембрана в процессе разделения непосредственно не участвует, и ее роль сводится к роли барьера между двумя жидкостями. Селективность процесса определяется условиями равновесия в системе жидкость – пар. Если все компоненты жидкой смеси являются летучими, через мембрану с наибольшей скоростью будет проникать тот компонент, парциальное давление которого в паровой фазе выше. Если одна из жидкостей представляет собой водный раствор соли, то через микропористую гидрофобную мембрану будет проникать только водяной пар, и таким путем можно получить очень чистую воду [87 - 89].

г) электродвижущая сила.

Электродиализ – процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ путем избирательного их переноса через мембраны, селективные к этим ионам, в постоянном электрическом поле. В основе метода заложено использование направленного движения ионов под воздействием электрического поля. При приложении напряжения к электродам ионы, находящиеся в растворе, придут в движение в соответствии со знаком их заряда – положительно заряженные (катионы) - к катоду, отрицательно заряженные (анионы) - к аноду. Основное достоинство процесса электродиализа с ионообменными мембранами связано с тем, что все ионы, которые удаляются как из камер обессоливания, так и диализата, не обязаны осаждаться на электродах, они могут собираться в камерах концентрирования, граничащими со следующими камерами обессоливания. Данная идея заложена в основу многокамерного электродиализатора, разработанного в 1940 г. Штраусом и Мейером [90 - 92].

Электродеионизация – процесс удаления из раствора ионов растворенных веществ, который использует комбинацию ионообменных смол, полупроницаемых мембран и электрического заряда для непрерывности регенерации. Обеспечение процессов переноса растворенных ионов из потока воды посредством ионообменной мембраны и непрерывной регенерации ионита достигается за счет разности потенциалов постоянного электрического поля. Собственно, разница потенциалов является главной движущей силой процесса электродеионизации [93 - 95].

### **1.2.2 Мембраны и нанотехнологии**

За последние годы исследования в области мембранных технологий значительно продвинулись. Достижения в мембранном производстве включают в себя разработку нанокомпозитных мембран. Ожидается, что обработка воды на основе нанокомпозитных мембран будет играть все более важную роль в таких областях, как очистка питьевой воды, опреснение воды солоноватой и морской водой, а также очистка и повторное использование сточных вод. Существующие ионообменные мембраны для очистки воды, как правило, полимерные по природе, ограничены несколькими проблемами, включая взаимозависимость между проницаемостью и селективностью и низкую устойчивость к загрязнению. Нанокомпозитными называют мембраны, основу которых составляет полимерный материал, в пределах которого рассеяны неорганические наночастицы. Эти частицы создают предпочтительные пути для проникновения молекул воды, одновременно являясь барьером для нежелательных компонентов. Данный вид материалов может быть разработан для удовлетворения конкретного применения водоочистки путем улучшения их структуры и физико-химических свойств (например, гидрофильности, пористости, плотности заряда, термической и механической стабильности) и придания уникальных возможностей (например, антибактериальных, фотокаталитических или адсорбирующих свойств) [96].

Принципиально для модификации мембранных материалов наночастицами возможно применение двух подходов – получение мембран отливкой из растворов [97], содержащих мелкодисперсные присадки (в данном случае  $\text{SiO}_2$ ), и синтез наночастиц непосредственно в матрице готовой мембраны [98, 99]. Второй подход представляется более перспективным и потому наиболее часто используется российскими исследователями.

Мембраны представляют собой уникальную матрицу для синтеза наночастиц, поскольку имеющиеся в них нанопоры могут эффективно сорбировать один из исходных реагентов, например, катионы в случае катионообменных мембран. Далее в тех же нанопорах можно осуществлять дальнейший синтез наночастиц, используя их для ограничения количества реагентов в пределах наноразмерных пор, выступающих в роли своеобразных нанореакторов. Для обеспечения термодинамической стабильности образующихся ультрадисперсных частиц с помощью стенок ионообменных мембран есть возможность достаточно эффективно изолировать друг от друга полученные частицы и снизить силы поверхностного натяжения. Подобным образом были получены материалы, содержащие в своем составе ультрадисперсные частицы оксидов циркония, кремния и кислого фосфата циркония [100-102]. При этом в ходе синтеза формировались частицы с размером в несколько нанометров, соответствующих размеру пор исходной мембраны. Их присутствие подтверждалось методами электронной микроскопии, рентгенофазового, микронзондового анализов и ЯМР высокого разрешения.

### **1.3 Модификация ионообменных материалов**

Нанокomпозиты представляют собой материалы, полученные в процессе введения наноразмерных частиц (наполнителей) в состав полимерной матрицы. Отличие от обычных наполненных композитов заключается в том, что наночастицы обладают размером в диапазоне от 1 до 100 нм и высокоактивной

площадью поверхности. В связи с этим свойства разрабатываемых нанокомпозитов в значительной степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз. При этом нанокомпозиционные материалы подразделяются на нанокомпозиты и наноструктурированные композиты. Нанокомпозиты характеризуются наличием наночастиц в составе полимерной матрицы в количестве свыше 5 % масс. Наноструктурированные композиты представляют собой материалы, в которых содержание наноразмерных частиц наполнителя не превышает 5 % масс. В этом случае процесс охлаждения расплава сопровождается формированием надмолекулярной структуры, отличающейся от структуры матрицы чистого материала. Одним из распространенных эффектов является существенное повышение физико-механических характеристик нанокомпозита. Наибольший эффект наноструктурирования преимущественно появляется при использовании наночастиц с протяженной, сложной по геометрии формой (нанотрубки, нановолокна, нанозвездочки и др.), которые имеют более развитую поверхность [103, 104].

В качестве неорганических материалов, используемых для нанокомпозитных мембран, могут служить оксиды различных металлов, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AgO}$  и др., чистые материалы (наносеребро), цеолиты, углеродные нанотрубки, графен, дендримеры, минеральные глины и др. [105].

Углеродные нанотрубки, которые были открыты в 1991 г., получили широкое распространение благодаря своим уникальным механическим, оптическим и электрическим свойствам. Они представляют собой листы графита цилиндрической формы (аллотропная форма углерода). С развитием производственных технологий одинарные, двойные или многостенные углеродные трубки различных размеров начали инкорпорировать в фильтрационные мембраны. Потенциал использования углеродных нанотрубок в (УНТ)-наполненных мембранах является огромным в области технологии очистки воды. Проведена большая работа по введению УНТ в полимерную

матрицу в качестве армирования для придания лучших свойств, таких как анти-биозагрязнение и лучших физико-механических характеристик [106]. Многослойные УНТ / ацетат-целлюлоза (АЦ) нанокомпозитные мембраны получают способом фазовой инверсии [107, 108]. УНТ функционализируют путем окисления в сильной кислотной среде для повышения их дисперсии в полимерной матрице. Они беспорядочно ориентированы и равномерно распределены внутри материалов. Наблюдается уменьшение числа макрополостей с увеличением содержания УНТ. Размеры пор уменьшаются с увеличением содержания УНТ. Показатели проницаемости и задержания соли нанокомпозита исследованы с помощью 1000 мд раствора NaCl. Обнаружено, что скорость проницаемости улучшается на 54 % при минимальном снижении задержания соли (-6 %) для мембран с самым низким содержанием УНТ. Дальнейшее добавление УНТ приводит к снижению скоростей проницаемости, что объясняется уменьшенными пористостью и площадью поверхности.

Введение металл-оксидных наноматериалов (например,  $\text{TiO}_2$  [109],  $\text{SiO}_2$  [110],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [111],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [112],  $\text{MnO}_2$  [113] и  $\text{ZnO}$  [114]) в полимеры не только регулирует структуру и физико-химические свойства, такие как гидрофильность, пористость, плотность заряда и химическая, термическая и механическая стабильность материалов, но также вводит уникальные функциональные возможности, такие как противообрастающие и фотокаталитические характеристики в ионообменных материалах.

Биологическое обрастание является основным ограничением в процессе мембранной фильтрации. Одним из практических способов преодоления этого ограничения является использование усовершенствованного антибактериального покрытия для материала мембраны. Нанокомпозитные мембраны, изготовленные из частиц мезопористого кремнезема [115] в полиэфирсульфоне (ПЭС) методом фазовой инверсии, обладают противообрастающими свойствами. Нанокомпозитная мембрана с 2 % мезопористого кремнезема показывает превосходную гидрофильность, водопроницаемость и хорошее противообрастающее свойство.

Кроме того, введение частиц мезопористого кремнезема повышает термостойкость нанокомпозитных мембран. Адсорбция белка на поверхности мембраны значительно уменьшается с 45,8 до 21,4 мг/см<sup>2</sup> при увеличении содержания мезопористого кремнезема с 0 до 2 %. Ультрафильтрационные эксперименты показывают, что введение частиц кремнезема уменьшает загрязнение мембраны, особенно необратимое загрязнение. Более высокое содержание кремнезема (4 %) приводит к агломерации частиц.

Распространенным полимерным материалом, используемым для получения мембран, является поливинилиденфторид (ПВДФ), который приобрел популярность в водоподготовке из-за своей химической устойчивости. Армирование наноглиной ПВДФ улучшает механические свойства мембранного листа ПВДФ/наноглины [116]. Широко изучено свойство износа полимерных и нанокомпозитных материалов, в том числе глинистых нанокомпозитов [117], но это не было распространено на мембранные материалы. Повышение стойкости к истиранию наблюдается за счет введения наноглины в нанокомпозитные материалы и полволоконные мембраны ПВДФ [118]. Впервые полученные полволоконные мембраны ПВДФ/наноглины, изготовленные методом фазового разделения, не связанного с растворителем, показывают значительное улучшение износостойкости мембраны. Введение наноглины сдвигает кристаллическую фазу ПВДФ от  $\alpha$ -фазы до  $\beta$ -фазы и улучшает структуру мембраны, а также механические свойства с точки зрения жесткости и гибкости. Прочность на растяжение увеличивается с 3,8 до 4,3 МПа с массовой долей 5,08 %. Наноглины дают прочность нанокомпозитным мембранам [119].

Есть несколько органических материалов, такие как циклодекстрин [120], полианилин [121], полипиррол [122], хитозан [123] и полупроницающая сеть полимерных наночастиц [124], которые используются для создания нанокомпозитных мембран с использованием обычных полимеров, таких как полисульфон (ПС), полиэфирсульфон (ПЭС), ацетат целлюлозы (АЦ), и этиленвинилового спирта для увеличения гидрофильности, улучшения

сорбционных свойств и расширения противообрастающего взаимодействия готовых мембран.

Дендримеры и их производные представляют собой вещества с различным аналитическим, биомедицинским и экологическим применением благодаря своей уникальной молекулярной структуре, простой функционализации и регулируемые концевыми группами [125]. Дендритные полимеры в основном состоят из многофункционального ядра, высокой степени повторного ветвления блоков и высокой плотности поверхностных функциональных групп [126]. Коммерческий полиамидаминный (ПАМАМ) дендример может быть использован в системах разделения для извлечения тяжелых металлов из водного раствора с помощью комплексообразующих средств в процессе устранения загрязнения. В частности, предлагается водный раствор тяжелых металлов обрабатывать ПАМАМ перед их прохождением через ультрафильтрационную мембрану для восстановления воды и почвы [127]. Необработанный ПАМАМ, ароматический ПАМАМ и ПАМАМ с покрытием из полиэтиленгликоля может быть использован в модификации полимерных мембран обратного осмоса для восстановления меди, никеля и ионов хрома из сточных вод и для разделения  $\text{CO}_2$  [128]. Дендример поли (пропиленмин) на основе диаминобутана взаимодействует с 16 тиоловыми группами, ДАБ-3-(SH)16, успешно введенный в набухшую целлюлозную подложку [129] для того, чтобы достигнуть легкой регулируемости создаваемой мембраны, показывает, что внедрение дендримера улучшает эластические характеристики мембраны. Модуль Юнга увеличивается примерно на 20 %. Отмечено значительное снижение проницаемости токсичных тяжелых металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ ), что свидетельствует о возможности применения мембран, модифицированных дендримером, в электрохимических приборах для восстановления воды.

Цеолиты - это микропористые, алюмосиликатные минералы, обычно используемые в качестве коммерческих адсорбентов и катализаторов. Они принадлежат членам семейства микропористых твердых веществ, известных

как молекулярные сита. Термин «молекулярные сита» относится к определенному свойству этих материалов, то есть к способности избирательно просеивать молекулы на основе процесса исключения размера. Это связано с пористой структурой молекулярных размеров. Максимальный размер молекулярных или ионных частиц, которые могут проникать в поры цеолита, контролируется размерами каналов. Цеолиты используются в качестве армирующих материалов в полимерной матрице [130 - 132] для повышения гидрофильности, улучшения качества сшивания и молекулярного просеивания. Цеолит / ПВДФ нанокомпозитные мембраны обладают повышенной механической стабильностью с точки зрения прочности на растяжение и удлинение при разрыве [133] благодаря хорошему взаимодействию между цеолитом и ПВДФ-матрицей, где наночастицы цеолита могут выступать в качестве сшивающего агента для полимерных цепей. Сшивающий эффект объясняется наличием водородных связей между полимерными цепями и гидроксильными группами Т-ОН ( $T = Si, Al, P$ ) на поверхности цеолита [134].

Поскольку биотопливо вызывает ухудшение характеристик мембран, таких как уменьшение потока и деградация мембран, усилия направлены на разработку способов противообрастания. Огромный интерес вызвали функциональные мембраны, содержащие биоциды или антибактериальные материалы для снижения биологического обрастания. Серебро является одним из наиболее широко изученных биоцидов из-за его превосходных биоцидных свойств [135-137]. Серебряные наночастицы ( $AgНЧ$ ) были успешно внедрены в различные мембранные материалы, такие как ПС [138 - 140], ПЭС [141, 142], ПА [143, 144] и хитозан [145]. Добавление  $AgНЧ$  в полимерные мембраны улучшает характеристики мембран с точки зрения их сопротивления потоку и загрязнению, что объясняется увеличением гидрофильности или изменением морфологии мембран. Однако химически производимые  $AgНЧ$  часто имеют проблемы со стабильностью частиц. Благоприятные эффекты введенных частиц часто ограничены агрегацией и плохой совместимостью с полимерной матрицей. Кроме того, улучшены долговечность серебряносодержащих мембран

и одновременно снижены потенциальные риски высвобождаемых ионов серебра при эксплуатации под высокими нагрузками, и процесс фильтрации все еще является проблемой для высокой производительности мембраны.

Оксид графена приобретает интерес в области исследований материалов благодаря своей высокой удельной поверхности, выдающемуся электронному транспорту и механическим свойствам. Атомные тонкие углеродные слои при надлежащем введении в полимерную матрицу могут значительно улучшить физические свойства готового полимера при чрезвычайно низкой концентрации добавки. Причинами выбора оксида графена в качестве добавки являются ее гидрофильность и чувствительность к рН. Показано также, что оксид графена обладает свойством отрицательного поверхностного заряда на всём диапазоне рН [146]. Из-за различных типов гидрофильных функциональных групп, присутствующих на поверхности оксида графена, он может очень быстро поглощать воду. По мере увеличения степени окисления увеличивается поглощение воды [147]. Мембраны, в которых диспергированный оксид графена смешан с полисульфоновой матрицей, полученные мокрым методом фазовой инверсии [148], демонстрируют улучшенное задерживание соли. Мембрана с концентрацией оксида графена 2000 мг/л дает 72 % задерживания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при приложенном давлении 4 бар. Задерживание соли показывает тенденцию к росту с увеличением рН. ПВДФ / оксид графена ультрафильтрационные мембраны, полученные [149] в виде осаждения путем погружения в процессе фазовой инверсии, показывают большое количество —ОН групп в связи с введением нанослоев оксида графена, которые улучшают поверхностную гидрофильность модифицированной мембраны. В фильтрационном эксперименте удельная проницаемость воды улучшается после смешивания оксида графена. Коэффициент восстановления удельной проницаемости и устойчивость к загрязнению показывают, что УФ-мембраны из ПВДФ / оксид графена обладают лучшими противообрастающими свойствами, чем чистый ПВДФ, из-за изменений гидрофильности поверхности и морфологии мембран. Нанослой оксида графена используется в качестве

[150] нанонаполнителей для улучшения гидрофильности и противообрастания (ПЭС), что приводит к высокоэффективным УФ-мембранам с существенно улучшенной удельной проницаемостью.

Многослойные нанотрубки (МСНТ), покрытые оксидом титана ( $\text{TiO}_2$ ), введенные в ПЭС матрицу, демонстрируют [151] повышенную гидрофильность и поток чистой воды. Полученная мембрана проявляет повышенную устойчивость к загрязнению из-за более низкой шероховатости поверхности и синергетической фотокаталитической активности. Считается, что наличие УНТ уменьшает электронно-дырочную рекомбинацию и повышает эффективность фотонов. Многофункциональная мембрана, сконструированная путем введения наночастиц золота ( $\text{AuНЧ}$ ) / расслоенных графитовых нанопластинок в мембрану ПС [152], демонстрирует повышенную устойчивость к уплотнению и проницаемости, а также превосходное каталитическое свойство при восстановлении 4-нитрофенола до 4-аминофенола  $\text{NaBH}_4$ , где наночастицы золота служат катализатором. Структуру и каталитическую активность таких мембран можно контролировать отдельно, изменяя относительное содержание соответствующих компонентов в иерархии нанонаполнителей. Нанокompозитные мембраны, содержащие диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) / оксид графена [153-156], проявляют гораздо лучшую проницаемость, задержание белка и загрязнений, чем мембраны  $\text{SiO}_2$  / ПС и оксид графена / ПС. Синергетический эффект  $\text{SiO}_2$  / оксид графена обусловлен его высокой гидрофильностью, а также специальной специфической структурой, облегчающей ее дисперсию в ПС-матрице.

Гибридные мембраны «Нафион» получают [157] с использованием различных наполнителей, таких как наночастицы  $\text{TiO}_2$  анатазного типа, оксид графена и органомодифицированный оксид графена (ОМОГ) для применения в водоочистке. Фотокаталитические свойства гибридных мембран оценивают с использованием азокрасителя метилового оранжевого (МО) в водных растворах. Подробно исследованы два основных эффекта, способствующих обесцвечиванию красителя, адсорбции в мембране и деградации раствора.

Среди исследуемых мембран «Нафион-ОМОГ», впервые применяемый для очистки воды, показывает многообещающие результаты в МО-адсорбции и фотокаталитической деградации.

В работе автор [158] рассматривает использование композиционных материалов на основе базальтового волокна, модифицированного природными минеральными сорбентами – бентонитовыми глинами. Бентонитовые глины представляют собой ультрадисперсные частицы, что на несколько порядков меньше многих известных сорбентов. По этой причине они могут наноситься в виде тонкого модифицирующего слоя на различные подложки. В итоге автором был получен фильтровально-сорбционный материал, названный «Бентосорб». Была исследована статическая сорбция различных ионов на трех типах бентонитовых глин: сером, смешанном и розовом с предварительно проведенной содовой активацией при температуре 120-200<sup>0</sup>С и выбран наиболее эффективный (с учетом природы иона) в качестве модифицирующей добавки при синтезе нового сорбента. В результате проведенных исследований автором было установлено, что для получения высоких показателей сорбции ионов необходим индивидуальный подбор вида бентонита для нанесения в качестве модифицирующей добавки на поверхность базальтовых волокон. Показано, что применение смеси бентонитовых глин для оптимизации сорбционных свойств технологически выгоднее с точки зрения добычи бентонитовых глин, что подтвердилось при изучении изотерм сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ .

Для доочистки гальванических сточных вод предложена ионообменная мембрана, которая получена из микрофильтрационной мембраны из нейлона, путем нанесения на поверхность исходной мембраны слоя полианилина [159], обладающего ионообменными свойствами. После модифицирования исходной мембраны полианилином происходит незначительное снижение производительности мембраны. Средняя степень удаления ионов тяжелых металлов из очищенных гальванических сточных вод составила 81,7 %. После очистки очищенных гальванических стоков полученными ионообменными

мембранами концентрация ионов тяжелых металлов не превышает установленных нормативов для сброса очищенной воды в систему канализации.

Авторами [160] получены гибридные ионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие наночастицы гидратированных оксидов кремния и циркония с поверхностью, функционализированной сульфогруппами. Изучено влияние модификации на свойства материалов в протонной и калиевой формах и характеристики потенциометрических сенсоров на их основе. Модификация мембран приводит к увеличению их ионной проводимости по сравнению с исходной МФ-4СК, а также в ряде случаев к снижению диффузионной проницаемости. Варьирование селективности переноса катионов путем модификации мембраны МФ-4СК позволило снизить чувствительность сенсоров к мешающим катионам гидроксония в кислой среде и повысить ее к анионам и цвиттерионам аминокислот в щелочной. Выбраны оптимальные составы мембран для определения катионов гистидина при  $\text{pH} < 7$  и совместного определения катионов калия, цвиттерионов и анионов метионина при  $\text{pH} > 7$ .

В работе [161] авторы изучали биполярную мембрану, аналог МБ-2, которую модифицировали гидроксидом хрома (III), железа (III), никеля (II), которые вводились путем протекания химической реакции. Исследования проводились следующими методами: частотный спектр электрохимического импеданса, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеноспектральным анализом. Наблюдается значительное улучшение электрохимических показателей биполярной мембраны, что обусловлено введением малорастворимых гидроксидов d-металлов (хрома (III), железа (III), никеля(II)) химическим методом. Отмечено, что гидроксиды хрома (III) и железа (III) оказываются одними из наиболее эффективных катализаторов диссоциации воды, вследствие чего мембраны, содержащие в своем составе данные гидроксиды, обладают наиболее низким значением перенапряжения в сравнении с исходной мембраной при одинаковой плотности тока. Последовательная обработка катионитовой смолы, которая входит в

состав катионообменной мембраны, раствором соли металла и раствором щелочи показывает, что комплексные соединения данных металлов с ионогенными группами ионообменника не образуются. Рентгеноспектральным анализом подтверждается, присутствие тяжелых металлов в фазе катионообменника, хотя в диапазоне размеров 1000 - 20 нм кристаллы гидроксидов тяжелых металлов не замечены. Формирующиеся соединения тяжелых металлов термически неустойчивы, при этом снижается их каталитическая активность в реакции диссоциации молекул воды, вследствие повышения температуры при термообработке.

В работе [162] предлагается способ получения органо-неорганического ионообменника, включающий реорганизацию и гелеобразной катионообменной матрицы в неводных средах с последующим осаждением гидрофосфата циркония. Реорганизация, которая подтверждена методами стандартной контактной порозиметрии и  $^{23}\text{Na}$  ЯМР спектроскопии, означает сужение транспортных пор полимера. В результате осаждения в реорганизованной матрице образуются агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония. Сканирующая электронная микроскопия показала, что размер этих образований имеет диаметр около 200 нм. Было обнаружено, что методом рентгенофлуоресцентного анализа молярное отношение Zr: P в неорганическом компоненте составляет 1: 0,31. Закономерности осаждения рассматриваются с точки зрения уравнений неорганического метода Оствальд-Фрейндлиха и Вольфовича с низким содержанием фосфора. Небольшой размер введенных частиц обеспечивает высокую скорость удаления катионных соединений U (VI) из отдельного водного раствора, содержащего также HCl (pH 2,5). Режим сорбции представляет собой диффузию смешанного типа, где коэффициенты обмена  $\text{U (VI)} \rightarrow \text{H}^+$  для диффузии частиц составляют  $5,45 \times 10^{-12}$  (композитный),  $3,86 \times 10^{-12}$  (немодифицированная смола),  $4,75 \times 10^{-14}$  (индивидуальный гидрофосфат циркония)  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . В случае сорбции из раствора, содержащего также Fe (III), сорбция U (VI) осложняется химической реакцией

псевдосекундного порядка. В противоположность немодифицированной смоле композит удаляет соединения U (VI) в широком диапазоне pH раствора (2-10).

Изучена возможность оценки селективности композитных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином (ПАН), на основе концентрационной зависимости их удельной электропроводности с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменных материалов [163]. Для проверки достоверности полученных результатов выполнен расчет чисел переноса ионов с использованием электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов, определенных из концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран. Установлено, что найденные двумя способами числа переноса ионов водорода совпадают с высокой точностью во всем исследованном диапазоне концентрации растворов HCl для исходной мембраны МФ-4СК и мембраны с фиксированной толщиной модифицированного слоя полианилина на одной стороне. Для образца МФ-4СК с градиентным распределением полианилина, обладающего асимметричными транспортными характеристиками, разница в числах переноса ионов, как рассчитанных при помощи электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов, так и установленных на основе расширенной трехпроводной модели, возрастает с повышением концентрации раствора, при этом не превышая 4 %.

Авторами [164] изучались электрохимические характеристики катионообменных мембран, модифицированных пленкой Nafion и углеродными нанотрубками (УНТ). В результате проведенных исследований было выяснено, что при покрытии поверхности мембраны МК-40 пленкой Nafion происходит гомогенизация границы мембрана/раствор, показан рост определяемого ВАХ предельного тока, сокращение участка плато, который отвечает за переход к гидродинамически нестабильному режиму электроконвекции. Образование на пленке Nafion углеродных нанотрубок ведет к снижению сверхпредельного массопереноса по сравнению с образцом МК-40/ пленка Nafion. Причинами наблюдаемых изменений ВАХ являются изменения в

гидрофильно/гидрофобном балансе, которые вызваны модификацией поверхности мембраны МК-40. Нанесение гидрофобной пленки Nafion на шероховатую мембрану повысило гидрофобность поверхности, чем и вызвало увеличение предельного тока. Возникновение на пленке Nafion островков гидрофильного углеродного материала (УНТ) привело к сильному снижению предельного тока, что можно объяснить сокращением ионообменной поверхности за счет уменьшения ее гидрофобности. Повышение гидрофобности поверхности мембраны приводит к ускорению процесса электроконвекции, при замене граничного условия прилипания на условие скольжения, в итоге процесс формирования стационарных парных электроконвективных вихрей проходит легче.

В результате показано, что микроконвективные течения, образующиеся в наложенном электрическом поле, около поверхности мембраны, можно регулировать путем варьирования гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности ионообменных материалов. Благодаря этому возникают новые возможности для разработки относительно недорогих, но достаточно эффективных ионообменных мембран, предназначенных для эксплуатации при интенсивных токовых режимах.

Разработан инновационный нанокompозитный материал для извлечения фосфата из сточных вод с использованием магнетика [165]. Суперпарамагнитные микрочастицы, модифицированные ионообменными слоистыми двойными гидроксидами (СДГ) с различным составом, действуют как фосфатные адсорберы. Магнитное разделение и химическая регенерация частиц дают возможность повторно их использовать, что приводит к успешному извлечению фосфата.

Изучена кинетика адсорбции фосфата из городских сточных вод в зависимости от концентрации частиц, времени контакта и pH. Для выбранной системы частиц были определены изотермы адсорбции. Способность восстановления фосфата и регенерации частиц была исследована путем тестирования различных десорбционных растворов. Повторное использование

частиц было продемонстрировано для 15 циклов адсорбции / десорбции. Адсорбция в диапазоне 75-97 % была достигнута в каждом цикле после 1 часа контакта. Восстановление и обогащение фосфатом возможны за счет повторного применения десорбционного раствора. Наконец, провели эксперимент в полупромышленных условиях путем обработки 125 л сточных вод с помощью частиц в пяти последующих партиях по 25 л. Разделение твердой и жидкой фаз в этих условиях проводилось с помощью высокоградиентного магнитного фильтра (ВГМФ). Показано, что это привело к ухудшению восстановления фосфата, чем лабораторные испытания. Предложения по повышению эффективности могут включать в себя сокращение доли СДГ, присоединенной к частицам, до 10 % масс, что предотвращает потерю СДГ благодаря усилиям сдвига в устройстве ВГМФ. Это может даже позволить использовать барабанный сепаратор с постоянными магнитами и снизить затраты процесса. Другая рекомендация заключается в разработке системы СДГ, которая приводит к более быстрой и селективной фосфатной адсорбции даже при нейтральном рН. Кроме того, раствор десорбции / регенерации нуждается в дальнейшей оптимизации для лучшего качества конечного фосфатного продукта. Предлагаемые улучшения могут сделать этот метод привлекательным вариантом для извлечения фосфата непосредственно из потоков сточных вод.

В работе [166] описываются недавно синтезированные соединения, известные как слоистые металлические фосфонат-фосфатные гибридные материалы, которые являются ионообменными материалами. Гибриды с металлическими центрами циркония были синтезированы при различных соотношениях фосфонат-фосфат для изучения функциональности и максимально возможного заряда. Для гибридных материалов из циркония был найден диапазон подходящего использования с предпочтением высокозаряженных ионов ( $3+$ ) и более низких заряженных ионов ( $1+$  и  $2+$ ). Добавление большого избытка фосфата изменило селективность, и эти материалы стали способны удалять все ионы из раствора независимо от заряда.

Были проведены исследования [167] по удалению нитратов из водных растворов в экспериментах по адсорбции в периодическом и псевдооживленном слоях. В качестве ионообменника использовали анионообменную смолу - Dowex 21K XLT, модифицированную путем введения Fe (Dowex-Fe). В результате было показано, что раствор pH в диапазоне 4,0-7,5 не влиял на адсорбцию нитратов. Данные по адсорбции при pH 6,5 хорошо подходили к модели Ленгмюра с максимальной адсорбционной емкостью 27,6 и 75,3 мг-ион/г для смол Dowex и Dowex-Fe соответственно. Измерения энергетической дисперсионной спектроскопии и дзета-потенциала показали, что увеличение адсорбции вследствие пропитки Fe было вызвано дополнительными поверхностными положительными зарядами, индуцированными на смоле Fe. В экспериментах с периодическим и псевдооживленным слоями адсорбционная емкость нитратов заметно снижалась при добавлении сульфата, но добавление фосфатов и хлоридов имело малый эффект. Данные экспериментов с псевдооживленным слоем удовлетворительно соответствовали моделям Томаса и идеальному потоку вытеснения. Более 95 % адсорбированного нитрата десорбировали 1 М KCl во всех трех циклах адсорбции / десорбции, и смолы успешно восстанавливались в каждом цикле с небольшим уменьшением адсорбционной емкости. При регенерации не произошло значительного снижения содержания Fe в Dowex-Fe.

Анализ литературных источников показывает перспективность исследований, направленных на поиск технологических решений по созданию ионообменных композиционных материалов. В связи с этим, большой интерес представляет поиск новых и эффективных технологий получения таких материалов для повышения сорбционных показателей, снижения энергозатрат и увеличения экономической и экологической эффективности процессов водоподготовки и водоочистки.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

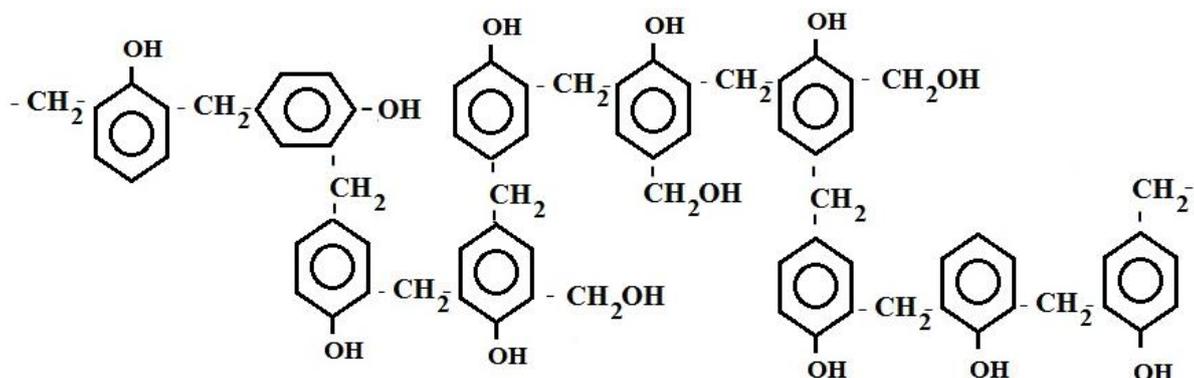
Гетерогенные катионообменные полимерные материалы «Поликон К», полученные методом поликонденсационного наполнения. Материалы получены из следующих реагентов:

**Фенол**  $C_6H_5OH$  (ГОСТ 23519-93) — простейший представитель класса фенолов. Бесцветные игольчатые кристаллы, приобретают розовую окраску при окислении, которое приводит к образованию окрашенных веществ. Обладают специфическим запахом гуаши. Растворим в воде (6 г на 100 г воды), в растворах щелочей, в спирте, в бензоле, в ацетоне. 5-ный % раствор в воде — антисептик, широко применяемый в медицине.

**Серная кислота**  $H_2SO_4$  (ГОСТ 2184-77) — сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота — тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха. В технике серной кислотой называют её смеси как с водой, так и с серным ангидридом  $SO_3$ . Если молярное отношение  $SO_3 : H_2O < 1$ , то это водный раствор серной кислоты, если  $> 1$  — раствор  $SO_3$  в серной кислоте (олеум).

**Формалин** технический марки ФМ ГОСТ 1625-89 — водометанольный раствор формальдегида — бесцветная прозрачная жидкость. При хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше 40 °С. Используется в производстве: синтетических смол, синтетического каучука, поверхностно-активных веществ, многоатомных спиртов, формалей и других метиленовых производных.

**Новолачные фенолформальдегидные волокна** - это спечённые фенолоальдегидные волокна, которые производятся путём кислотно-каталитического сшивания и отверждения новолачной смолы, формируя полностью пространственно сшитую аморфную полимерную структуру



Параметры:

Цвет	золотистый
Предел прочности	1,3 – 1,8 г/д (12 - 16 сN/текс)
Удлинение	10 - 50 %
Остаточная эластичность	92 - 96 %
Влажность	6 %
Кислородный индекс	30 - 34 %

Параметры	Ультрадисперсные добавки	
	Ni	Fe
Внешний вид	черный нанопорошок	черный нанопорошок
Удельная площадь поверхности	16,3 м <sup>2</sup> /г	15 м <sup>2</sup> /г
Морфология	сферические	сферические
Средний размер частиц	30 нм	20 нм
Насыпная плотность	0,07 г/см <sup>3</sup>	0,1-0,25 г/см <sup>3</sup>

## **2.2 Методы исследования**

### **Метод подготовки к испытанию ионообменных материалов (ГОСТ 17553-72)**

Суть метода состоит в том, чтобы перевести катионообменный материал в водородную форму. Для этого отделяют от материала образец массой 7 г, переносят его в стеклянную колбу с притёртой пробкой, куда заливают раствор 0,1 н соляной кислоты в объеме 100 мл, после чего колбу закрывают и устанавливают на магнитную мешалку. Каждые 30 минут смешивания раствор соляной кислоты заменяют новым. Спустя 3 часа перемешивания проводят промывку образца 10-15 порциями дистиллированной воды объемом 100 мл. Затем промывку последующими порциями проводят по 30 минут. Следующий этап заключается в отборе от каждой порции по 50 мл промывной воды для определения pH. Отмывку образца осуществляют до нейтральной среды и затем помещают в дистиллированную воду для хранения, где он может находиться неограниченное время. Однако при проведении экспериментов образец обязательно отмывают с помощью дистиллированной воды до нейтральной среды по смешанному индикатору.

### **Определение полной обменной емкости катионообменных материалов (ГОСТ 17552-72)**

На первом этапе проводится удаление влаги фильтровальной бумагой с поверхности материалов в течение 10–15 с. После отделяют часть массой 2 г, которую помещают в стеклянную колбу с притертой пробкой объемом 100 мл и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0003 г. Затем образец заливают раствором 0,1 н гидроксида натрия в объеме 100 мл, колбу закрывают и помещают на встряхиватель. Содержимое в колбе перемешивают в течение 1 ч, после чего раствор над образцом переливают в чистую колбу с притертой пробкой, откуда затем отбирают по 25 мл раствора и переливают в

две колбы объемом 250 мл. В каждую из этих колб добавляют 3 капли смешанного индикатора и проводят титрование раствором 0,1 н соляной кислоты до смены окраски от зеленой к синей. Полную обменную емкость катионообменного материала рассчитывают по следующей формуле:

$$E_n = \frac{100 - 4V_1}{10 \cdot G_1},$$

где 100 – объем точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH, см<sup>3</sup>, V<sub>1</sub> – объем точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора HCl, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>, G<sub>1</sub> – масса образца, г.

### **Определение способности к смачиванию и пропитке жидкими мономерами листовых и объемных волокнистых наполнителей [168]**

Данное испытание проводят с помощью катетометра марки К-8, на котором определяют высоту поднятия жидкости по волокнистому наполнителю. В качестве жидкости используют раствор мономеров массой 50 г, подкрашенный двумя каплями метилового красного. Из волокнистого полотна вырезают полоску размером 80x20 мм, которую подвешивают на крючок пробки кюветы. Для выпрямления образца к его концу подвешивают груз массой 1-2 г. В кювету наливают раствор мономеров. Подводят к кювете термостатирующую жидкость и устанавливают заданную температуру. Образец погружают в раствор на глубину 5-10 мм. После погружения образца в раствор мономеров сразу же, с помощью катетометра, замеряют уровень подъема границы смачивания с интервалом 2-15 мин (в зависимости от скорости смачивания) до момента установления предельной высоты подъема раствора.

### **Метод дифференциально – сканирующей калориметрии (ДСК) [169]**

Данный метод используется для определения температур и теплот превращений различных веществ. Измерения проводились на приборе ДСК-500, который был спроектирован в Самарском государственном техническом университете с использованием разработанного для него программного обеспечения DSK Tool. Образец, представляющий собой волокно, пропитанное раствором мономеров, помещается в тигель и взвешивается массой до 20 мг. В программе выставляются параметры – диапазон температур от 20 до 150°C со скоростью 8 град/мин. Калибровка прибора проводилась по эталонному олову. Точность расчета  $\Delta H$  составляет  $\pm 10$  кал/г.

### **Термогравиметрический анализ полимеров (ТГА) (ГОСТ 29127-91)**

С помощью данного метода определяют потери массы, начальную и конечную температуры и скорости разложения полимерных материалов. Отделяют от материала образец массой 0,1 г в порошкообразной форме и помещают его в держатель. Устанавливают скорость нагрева -  $10 \pm 1$  °C и начинают сканирование по температуре, до тех пор, пока не перестанет регистрироваться потеря массы или не будет достигнута максимальная температура испытания. Данные представляются в виде кривых. Использовался дериватограф фирмы MOM (Венгрия) марки Q-1500D.

### **Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)[170]**

Принцип работы состоит в следующем: узкий пучок электронов с кинетической энергией порядка 1-25 кВ попадает на образец полимерного ионообменного материала. Электроны падающего пучка называют первичными или высокоэнергетическими электронами, а электроны отраженного пучка - вторичными. Вторичные (низкоэнергетические) электроны не отражаются, а

высвобождаются атомами, которые находятся на поверхности; именно они создают изображение, которое регистрируется на экране или микрофотографии. При помещении полимера под электронный пучок материал может сгореть или претерпеть какие-либо другие повреждения, которые зависят как от природы полимера, так и от приложенного ускоряющего напряжения. Для решения данной проблемы предлагается нанесение на образец проводящего слоя, обычно, из тонкого слоя золота, который предотвращает зарядку поверхности. Предподготовка образца очень важна, поскольку плохо подготовленный образец будет являться источником артефактов. Другой важной проблемой является высушивание влажного образца, поскольку капиллярные силы, возникающие в процессе высушивания, также могут привести к повреждениям структуры образца. Для предотвращения данного эффекта применяются разные методики, такие как замораживание ячеек или замещение воды в ионообменном материале перед высушиванием на какую-либо жидкость с более низким поверхностным натяжением. Сканирующая электронная микроскопия позволяет подробно разрешить структуру ионообменных материалов: верхнюю и нижнюю поверхности, а также поперечное сечение.

Измерения проведены на электронном микроскопе TESCANMIRA – INCAENERGY, EBSDHKLChanel 5 (INCASynergy).

### **Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [170]**

По сравнению со сканирующей электронной микроскопией, с помощью которой проводится анализ только поверхности образцов, просвечивающая электронная микроскопия позволяет исследовать структуру материала, как в объеме образца, так и в приповерхностной области.

Электронный пучок, распространяющийся от источника и преобразуясь конденсорными линзами, попадает на исследуемый образец, помещаемый возле полюсного наконечника объективной линзы. Изменение тока в катушке

промежуточной линзы позволяет изменять ее фокусное расстояние, вследствие чего на флуоресцентном экране микроскопа будет фокусироваться или плоскость самого исследуемого материала, или задняя фокальная плоскость объективной линзы. В первом варианте наблюдается увеличенное изображение структуры материала. Во втором - на экране микроскопа будет видна дифракционная картина (дифрактограмма), которая соответствует участку материала, освещенному электронами. При этом не все электронные пучки, распространяющиеся от образца, достигают экрана и участвуют в создании изображения. Выбор электронного пучка, формирующего изображение, проводится при помощи апертурной диафрагмы, которая расположена в задней фокальной плоскости объективной линзы. Если изображение образуется только с помощью прямого (т.е. прошедшего) пучка, то в таком случае изображение называют светлопольным, а когда апертурная диафрагма пропускает один из дифрагированных пучков, изображение называют темнопольным. Интенсивность электронных пучков, выходящих из материала, устанавливается благодаря процессам рассеяния и поглощения, при этом зависит как от состава и структуры материала, так и от его толщины, ориентации и длины волны излучения. Параллельно с изображением микроструктуры образца появляется возможность наблюдать картину дифракции электронов (т.е. наблюдать сечения обратной решетки образца), позволяющая получать ценную информацию о симметрии кристаллической решетки и дефектах структуры изучаемого материала. Сравнение полученных микрофотографий с картинами электронной дифракции позволяет соотносить элементы микроструктуры с той или другой кристаллической или аморфной фазой, идентифицированной на электронограмме.

### **Метод определения степени набухания [171]**

От материала отделяют часть массой 1 г, которая помещается в стеклянную колбу, и заливают растворителем в объеме 10 мл. Образец

выдерживается в течение 24 часов. Следующий шаг – слив растворителя, удаление лишней влаги с помощью фильтровальной бумаги с поверхности образцов за 10-15 с, затем образец взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака.

Степень набухания вычисляют по формуле:

$$\gamma = \frac{m_k - m_n}{m_k} \cdot 100 \%,$$

где  $m_k$  – конечная масса, г;  $m_n$  – начальная масса, г.

### **Влагосодержание**

В начале эксперимента образцы выдерживают в дистиллированной воде до равновесного состояния. После удаляют избыток влаги с образца с помощью фильтровальной бумаги и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. Затем образцы помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 100 °С до постоянной массы. Влагосодержание материала  $W$  в процентах вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} 100 \%,$$

где  $m$  – масса набухшего материала;  $m_1$  - масса высушенного материала;  $m_2$  – масса навески материала.

### **Измерение электропроводности мембран с помощью ячейки-«пинцета» [172]**

В данной работе методика определения электропроводности ионообменных мембран заключалась в проведении разностным методом при помощи ячейки - «пинцета», которая состоит из двух симметричных частей (рисунок 2.1). При определении проводимости мембран данным методом измерение сопротивления ячейки проводится как с мембраной, которая

находится в равновесном растворе, так и без мембраны при частоте переменного тока 1кГц. Разница двух данных измерений дает сопротивление мембраны. Проведенный анализ ошибок измерений данного метода выявил систематическую ошибку, связанную с ошибкой в расчете сопротивления раствора между электродами. В данном расчете принято, что плоскости электродов находятся параллельно друг другу, что по факту не совпадает с действительностью. Согласно оценкам, ошибка в измерении электропроводности ионообменных мембран с помощью данного метода не превышает 5 %, в диапазоне концентрации раствора  $0,5 \leq C \leq 3M$  для тонких гомогенных мембран типа СМХ, СМ-1, в то время как для толстых мембран типа МК-40, МА-40 такая ошибка соответствует диапазону концентраций  $0,05 \leq C \leq 3M$ . Ошибка в определении сопротивления растет с разбавлением раствора, из-за того, что значение сопротивления мембраны в сравнении с сопротивлением раствора между электродами резко уменьшается.

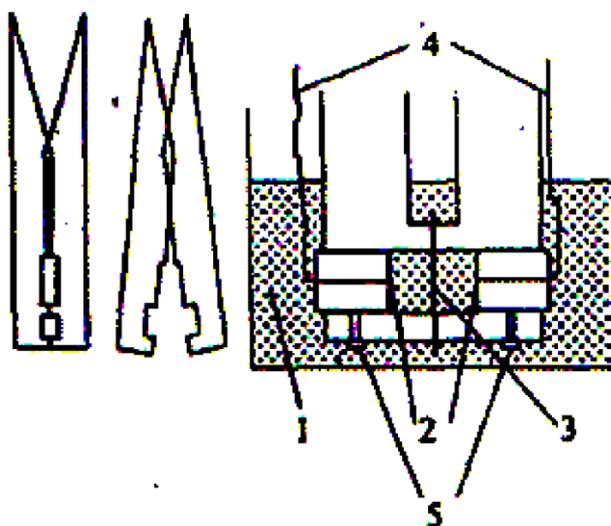


Рисунок 2.1 - Схема ячейка - «пинцета» для измерения электропроводности мембран:

1 – емкость с равновесным раствором; 2 – платинированные платиновые электроды;

3 – мембрана; 4 – изолированные проводники; 5 – винты, фиксирующие

положение электродов

### **Метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [173]**

Метод создан доктором химических наук Ю.М. Вольфовичем в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН для проведения исследований пористой структуры достаточно широкого ряда материалов. Суть данного метода заключается в определении равновесной зависимости относительного влагосодержания изучаемого образца от влагосодержания эталонного пористого образца, который имеет известную пористую структуру. Для эталонов порометрические кривые предварительно получают независимыми методами (капиллярная конденсация или ртутная порометрия).

Метод эталонной контактной порометрии дает возможность изучить пористую структуру материалов в максимально возможном диапазоне радиусов пор от  $\sim 0,3$ -1 нм до  $\sim 300$  мкм, что гораздо больше, в сравнении с другими порометрическими методами (на 5-6 порядков). Еще одним преимуществом данного метода является то, что он позволяет получить кривые распределения объема и поверхности эффективных пор по радиусам в набухшем состоянии, что соответствует условиям эксплуатации.

Обработка экспериментальных данных проводится методом математической статистики с целью определить с известной степенью надежности изучаемые характеристики объекта исследования на основании конечного числа образцов. Статистическая обработка результатов эксперимента проводится по ГОСТ 14359-69.

### **Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) [174]**

Экспериментальная установка (рисунок 2.2) представляет собой систему, состоящую из мембранной ячейки, гидравлической и измерительной систем. В качестве рабочего раствора использовали хлорид натрия в концентрации 0,02 М, который из емкостей 1, 2 с помощью насосов 3, 4 закачивается сквозь отверстия в буферные емкости 5, затем самотеком переходит в шестикамерную

электродиализную (ЭД) ячейку 6. Для электродных камер 7 налажено циркулирование раствора. Отработанный раствор из камер 8, 9 и 10 сливается в емкость 11. С помощью кранов 12 координируется скорость потока раствора. Поддержка постоянного уровня раствора в емкостях 5 проводится с помощью удаления излишка раствора сквозь отверстия 13. С помощью виртуального измерителя-анализатора импеданса 14, соединенного с ПК (экспериментальный образец производства Института проблем управления им. В. А. Трапезникова), устанавливается скорость линейно возрастающего тока, который составляет 0,01 мА/с.

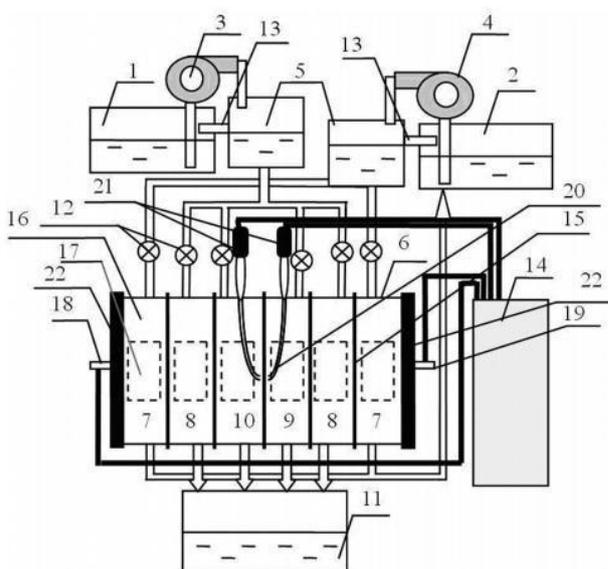


Рисунок 2.2 - Схематическое изображение экспериментальной установки

Е. И. Володиной и др. создана ячейка 6 для проведения исследований электрохимических характеристик ионообменных мембран. Проточные камеры ячейки представляют собой мембраны 15 и плексигласовые рамки 16 с квадратным отверстием 17 площадью  $2 \times 2 \text{ см}^2$ .

В камерах обессоливания и концентрирования расстояние между мембранами равно 6,1 мм. Камеры, которые прилегают к изучаемой мембране со стороны плоского платинового катода 18, обособлены катионообменной мембраной МК-40, а со стороны плоского платинового анода 19 —

анионообменной мембраной МА-41, соответственно. С двух сторон к изучаемой мембране подведены кончики двух стеклянных капилляров Луггина 20 (которые размещены на уровне центра мембраны) с внешним диаметром 0,8 мм; торцы капилляров расположены на расстоянии 1 мм. Определение вольт-амперных характеристик проводится при помощи закрытых хлорсеребряных электродов 21, которые соединены с капиллярами Луггина 20. Специально созданные устройства ввода и вывода раствора в пластиковых рамках измерительной ячейки 6 обеспечивают плоскопараллельное течение раствора между мембранами. Собранный аппарат зажимается двумя стяжными плитами 22. Данная ячейка дает возможность получать воспроизводимые вольт-амперные кривые. Объемная скорость течения раствора через камеры обессоливания и концентрирования составляет 29 мл/мин.

### **3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ И ВАРИАТИВНОСТЕЙ, ПРИСУЩИХ ВЕРОЯТНОСТНОЙ СТРУКТУРЕ «ПОЛИКОН К» НА ОСНОВЕ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ВОЛОКОН**

На ранних этапах работы установлено, что катионообменные материалы «Поликон К» на основе новолачных фенолформальдегидных волокон (НФФ), полученные методом поликонденсационного наполнения, заключающегося в проведении процессов синтеза и отверждения ионообменного связующего не только на поверхности, но и в объеме волокнистого наполнителя, обладают полиструктурой с многоуровневой морфологически развитой системой пор. За счет схожести химической природы ионообменной матрицы с НФФ волокном достигается их высокая химико-физическая совместимость. Наличие большого количества метилольных групп в выбранном волокне, доступных для участия в поперечной сшивке с компонентами матрицы, а также вакантных параположений ароматических колец [175-177] приводит к повышению комплекса свойств ионообменных материалов.

Показано, что использование волокон различной химической природы (ВВ, ПАН, ПКА, ПП) позволяет влиять на скорость и глубину процессов синтеза и отверждения, что в свою очередь изменяет формирование структуры полимерной матрицы и сказывается на комплексе эксплуатационных характеристик [178, 179]. Исследования показали, что значения статической обменной емкости «Поликон К» находились в диапазоне от 2,2 до 3,8 мг-экв/г, хотя смоделированный уровень предельно вероятной обменной емкости такого материала составляет 5,6 мг-экв/Г<sub>наб</sub> - это позволяет говорить о возможности и целесообразности ведения дальнейшего поиска способов повышения эксплуатационных характеристик материалов данного класса.

Разрабатываемые материалы по своей природе являются многоцелевыми и могут применяться в качестве хемосорбентов в сорбционных колоннах, наполнителей каналов обессоливания или мембран в электродиализных

установках. Однако в условиях длительной эксплуатации материалов «Поликон К» в них образуется некоторое количество «сквозных» каналов, не позволяющих использовать данные материалы в качестве мембран в электродиализе в режиме сверхпредельных токов из-за протечки растворов. Для устранения данного недостатка впервые предлагается изменение структуры материала двумя способами: термомеханическим воздействием в процессе отверждения и введением модифицирующих добавок в мономеризационный состав на стадии синтеза полимерной матрицы.

### **3.1 Исследование влияния термомеханического воздействия на структуру и свойства гетерогенных катионообменных полимерных материалов «Поликон К»**

Одним из важных технологических параметров, позволяющих добиваться предельно оптимальных качественных показателей и появления в создаваемом материале системы развитых структурных агломератов, является выбор условий термомеханического воздействия, при которых протекают процессы образования трехмерной макроструктуры матрицы и идет формирование полимерного композиционного материала в целом.

При исследовании влияния термомеханического воздействия на формирование пространственной структуры матрицы в процессе отверждения давление варьировали от 0,1 до 20 МПа при  $T = 100^{\circ}\text{C}$ . Описание технологического процесса приведено в приложении 1.

Проведенные физико-механические исследования показали, что наблюдается тенденция увеличения плотности материала с ростом давления, связанная с уменьшением свободного объема внутри образцов, что в свою очередь сказывается на физико-химических характеристиках материалов (таблица 3.1).

Сравнительный анализ экспериментальных данных показывает, 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.

**Таблица 3.1 – 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 <sup>3</sup>	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 ( $m_{обр.}$ ) = const.

В замкнутом объеме пресс-формы с увеличением термомеханического воздействия уменьшаются величина свободного объема и количество возможных положений макромолекул. При этом снижение обменной емкости не зафиксировано, что объясняется постоянством состава материалов и сохранением свободного доступа к ионогенным группам.

Необходимо отметить, что в момент термомеханического воздействия на исследуемый материал с повышением давления наблюдается увеличение

интенсивности взаимодействия реакционноспособных групп в системе волокно-матрица.

При этом происходит равномерное распределение и лучшая совместимость связующего в волокне, с образованием многообразной полислоистой структуры материала.

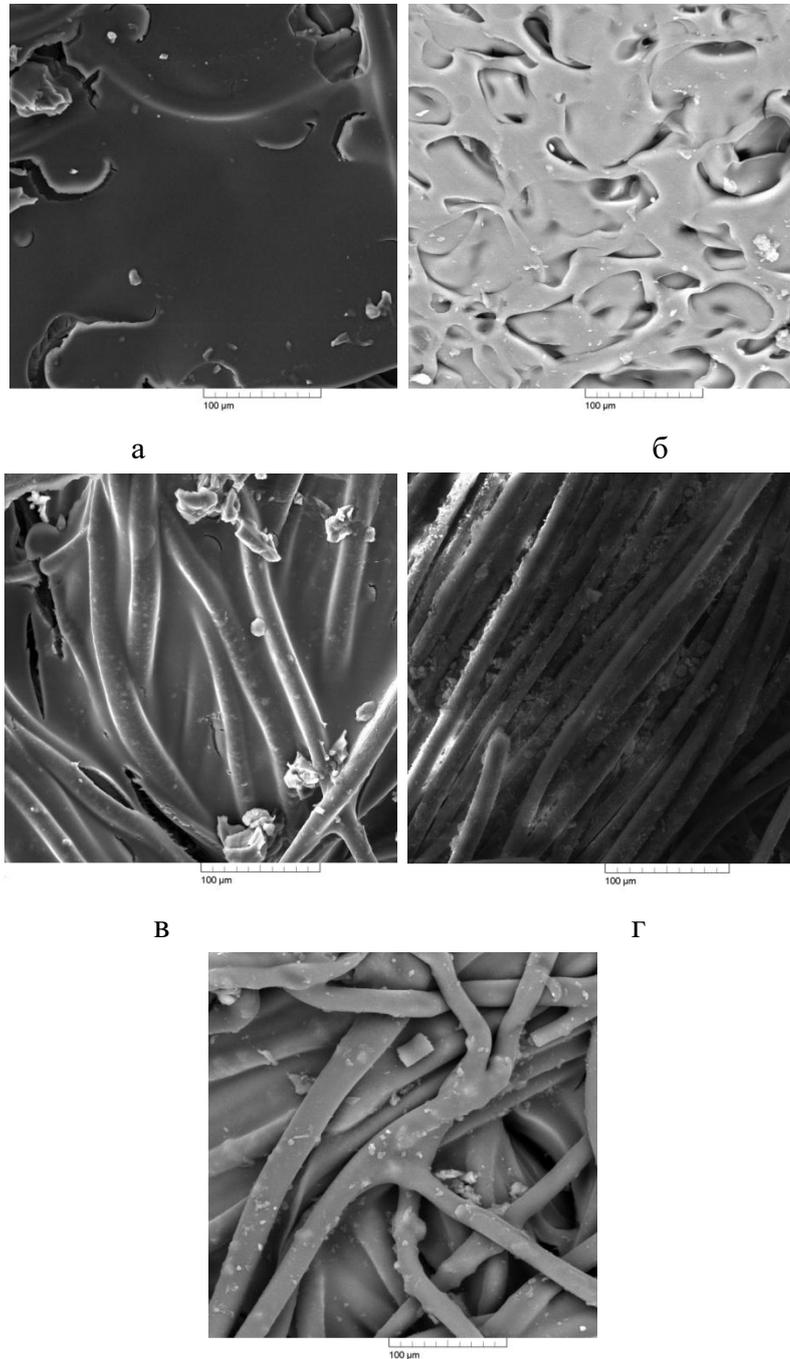


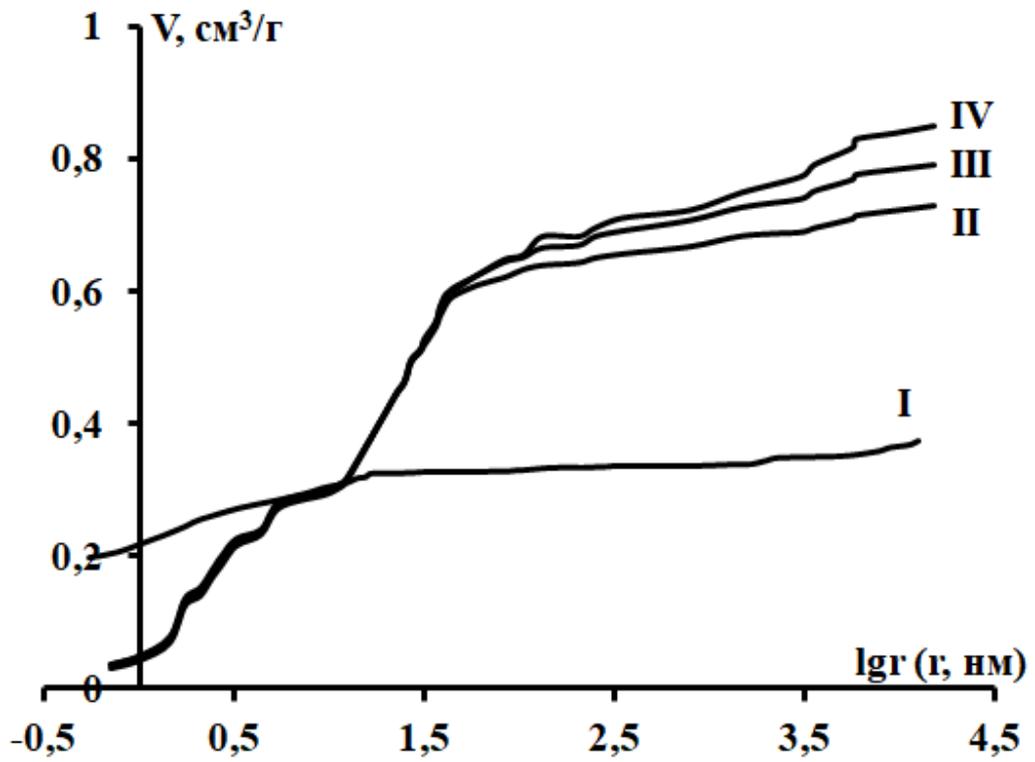
Рисунок 3.1 - Микрофотографии материалов «Поликон К» на НФФ волокнах: а – 0,1 МПа; б - 5 МПа; в - 10 МПа; г - 15 МПа; д - 20 МПа

Исследования морфологии поверхности, проведенные сканирующей электронной микроскопией (рисунок 3.1), показали, что на поверхности образцов, полученных при атмосферном давлении, образуется пленка связующего, плотно покрывающая поверхность материала. 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. Хотелось бы отметить, что увеличение давления свыше 20 МПа не рационально, т.к., с одной стороны, происходит передавливание волокна, тем самым снижаются физико-механические характеристики материалов, с другой стороны - значительно усложняется технологический процесс в целом.

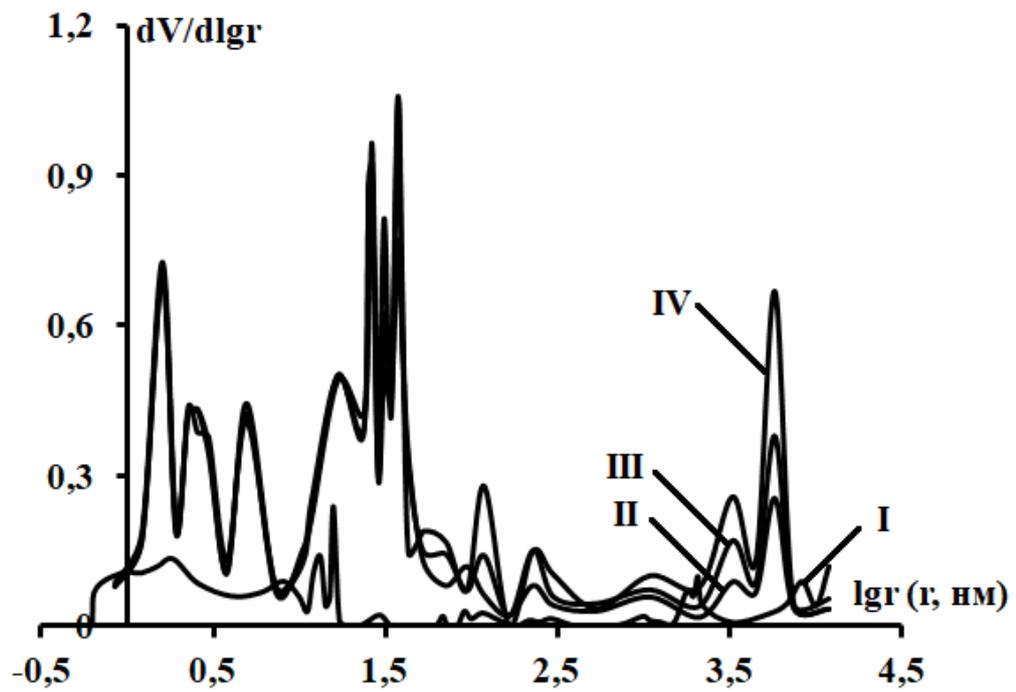
Для ионообменных материалов особо большое значение имеет формирование гидрофильных пор, которые отвечают за быструю доставку ионов к порам, где происходит ионный обмен, а также за быстрый отвод продуктов. Проницаемость полимерного каркаса материала оказывает существенное влияние на скорость диффузии 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 порометрии<sup>1</sup> были определены основные показатели пористости (величина общей пористости, объемная доля межгелевой фазы, площадь внутренней удельной поверхности). Интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор показаны на рисунке 3.2.

---

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



a



б

Рисунок 3.2 – 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

Отмечено, что при увеличении термомеханического воздействия количество макропор уменьшается, одновременно увеличивается объем микро- и мезопор, непосредственно участвующих в процессе ионного обмена.

Одновременно с общей пористостью увеличиваются значения площади внутренней удельной поверхности и объемной доли межгелевой фазы, содержащейся в мезо- и микропорах (таблица 3.2).

**Таблица 3.2 - Структурные характеристики материалов**

Показатель	Материалы «Поликон К», полученные при различном давлении в процессе отверждения, МПа			
	0,1	10	15	20
Величина общей пористости, см <sup>3</sup> /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 <sup>2</sup> /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 характеристик, в первую очередь пористостью, удельной поверхностью, и позволяет получать материалы с заданными характеристиками.

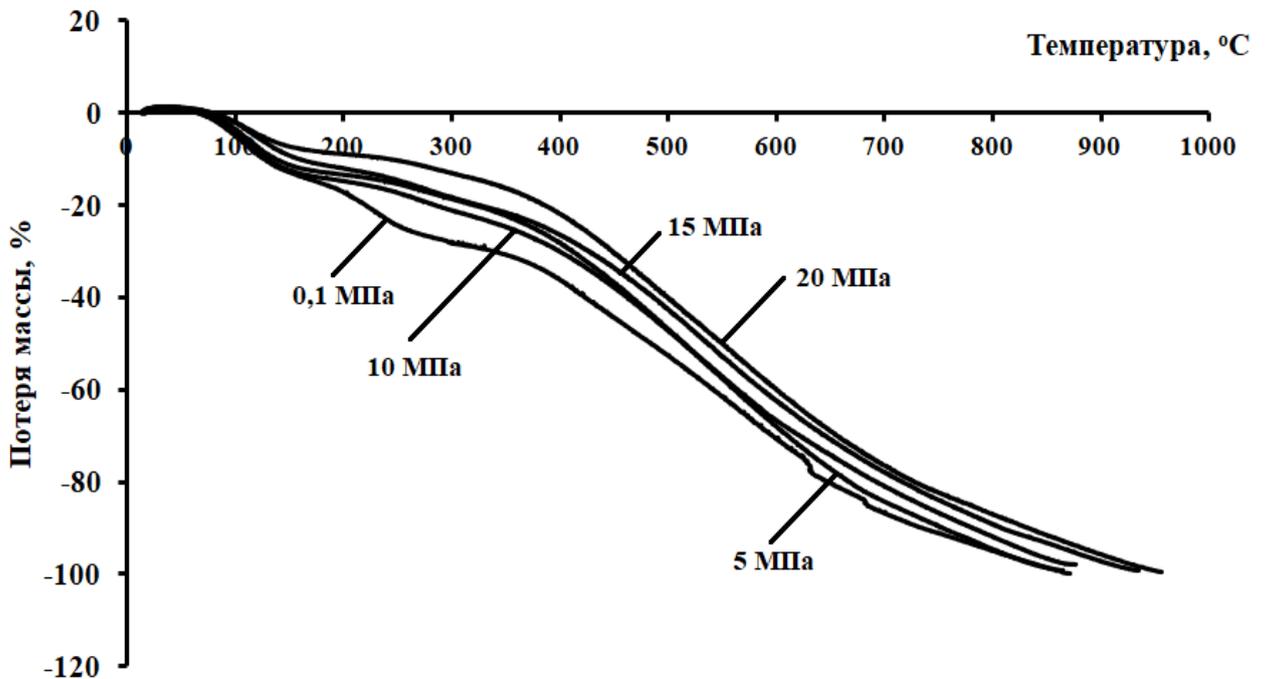


Рисунок 3.3 – Кривые термогравиметрического анализа образцов «Поликон К», полученных при различных величинах термомеханического воздействия

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 3.3).

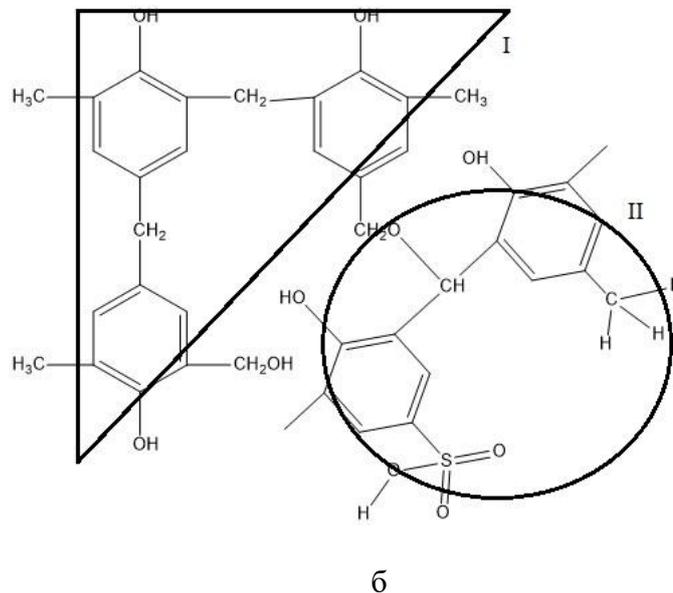
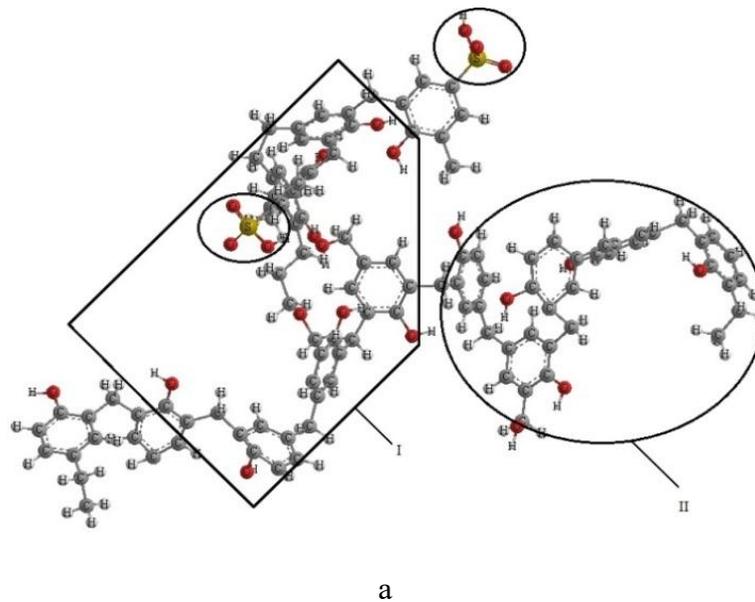
В результате этого отмечено снижение потери массы в образцах материалов «Поликон К», что свидетельствует о замедлении деструктивных процессов. Потеря массы образцов, полученных при 20 МПа, снижается в 2 раза (250 °С) и в 1,4 раза (550 °С) (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Данные термогравиметрического анализа материалов

Материал	Р, МПа	Потери массы, %, при Т, °С								Температура пиролиза, °С	
		100	200	300	400	500	600	700	800	Нач.	Кон.
«Поликон К»	0,1	8	18	29	36	54	72	88	95	300	850
	5	3	14	19	29	48	69	85	95	390	860
	10	6	13	19	28	48	66	81	92	405	875
	15	3	12	18	27	43	63	78	88	420	945
	20	4	9	13	22	40	60	77	87	390	965

В данной диссертационной работе методом молекулярной механики впервые проведены построение и исследование молекулярных модельных фрагментов материала «Поликон К», предложен обобщенный алгоритмический подход, позволяющий качественно провести конформационный анализ химического взаимодействия реакционноспособных групп материала «Поликон К», спрогнозировать структурообразование материала, формируемого на волокнах, в присутствии исходных компонентов любого состава [180].

Для проведения исследований были подготовлены модельные образцы «Поликон К». На рисунке 3.4 представлены фрагменты армирующей ткани из НФФ волокон (рисунок 3.4, I) и фрагмент катионообменной матрицы (рисунок 3.4, II) [181].



**Рисунок 3.4 – Пространственная (а) и плоская модель (б) «Поликон К»  
на основе НФФ волокон: I – волокнистый наполнитель; II – ионообменная матрица**

На первом этапе проведено исследование вкладов компонентов общей стерической энергии для трех вариантов вероятностных сочетательных инверсий структуры «Поликон К» для оценки результативности каждого из вариантов при последующем моделировании универсальной структуры, сочетающей допущения. Представленные на рисунке 3.5 структурные модели подверглись информационно-номенклатурному анализу по методике [182].

Вариант 1 характеризует вероятное взаимодействие в элементарном фрагменте реакционноспособной группы  $\text{CH}_3$  волокнистого наполнителя и гидроксильной группы ( $\text{OH}$ ) по водороду ионообменной матрицы. Вариант 2 - образование метилольного мостика между фрагментом  $\text{CH}_3$  НФФ волокна и  $\text{CH}_2$  ионообменной матрицы. Вариант 3 - взаимодействие в звене  $\text{CH}_2\text{OH}$  НФФ волокна и звена  $\text{CH}_2$  ионообменной матрицы с образованием метилольного мостика.

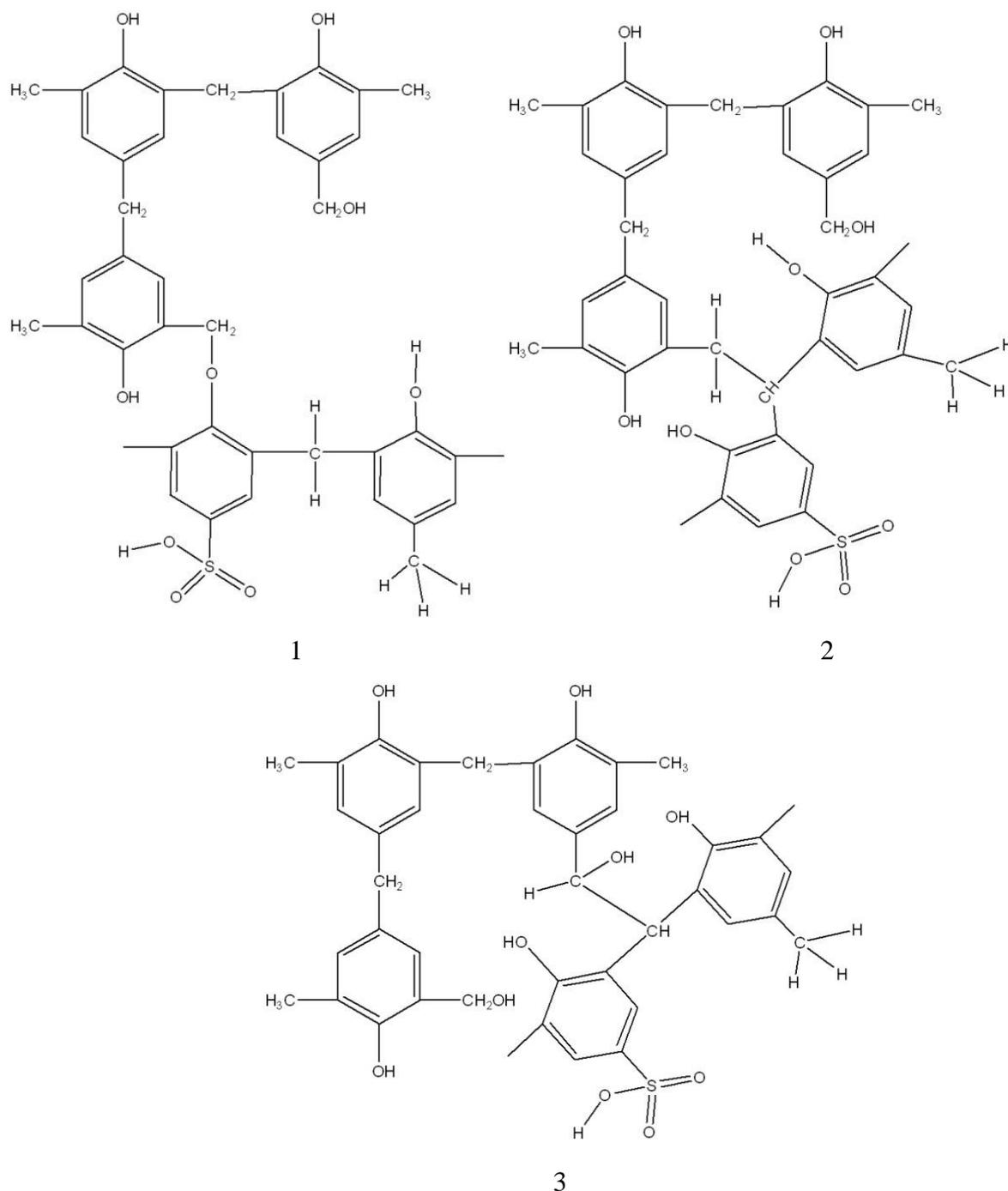


Рисунок 3.5 – Варианты вероятного формирования структуры материалов «Поликон К»

Ключевое значение для объяснения реакционной способности молекулярных систем имеет информация о потенциалах взаимодействия частиц системы. Общая схема вычисления потенциальной энергии атомно-молекулярной системы «Поликон К» основывалась на представлениях силового поля Эллинджера [183]. Атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством неких потенциальных полей, задаваемых эмпирически. На практике для расчета оптимальной геометрии макромолекул и нанообъектов обычно используют один из наиболее проверенных экспериментально методов силового поля MM2. Чрезвычайно важной является задача нахождения количественных корреляционных зависимостей между структурой и свойствами химических соединений [184], что позволит не только быстро выбрать из имеющихся соединений наиболее желательное для обеспечения рассматриваемых свойств, но и определить направления синтеза новых соединений в зависимости от их целевого назначения.

Получена предварительная оценка уровня стерической энергии, как характеристики степени напряженности гетероструктуры (таблица 3.4). В варианте 1 наиболее ощутим вклад энергий значительных деформаций валентных углов, который может вызываться слабыми межмолекулярными силами и компенсироваться зарядовыми электростатическими взаимодействиями и растяжением валентных связей, в варианте 3 более значим электростатический вклад, который сглаживается межмолекулярными процессами.

Таким образом, расчет минимальной потенциальной энергии методом молекулярной механики показал, что композиционные гетероструктурные полимерные новообразования имеют предпочтительно равновероятную глобулярную конформацию.

В дальнейших исследованиях в качестве базового приоритетного варианта выбран модельный стартовый вариант 3, характеризующий наиболее вероятное взаимодействие волокнистой основы с полимерной матрицей [185].

Таблица 3.4 - Вклады энергетических компонентов в общую стерическую энергию трех стартовых вариантов молекулярной модели «Поликон К»,  
ккал/моль

Компоненты энергии	1	2	3
Растяжение валентных связей	9,3945	2,7075	2,9900
Изгиб валентных углов	89,8956	12,3556	14,6026
Поправки изгиб-растяжение	-2,2993	-0,1353	-0,0167
Внутреннее вращение	-23,7933	-41,8990	-40,9807
Не ван-дер-ваальсовские взаимодействия	-33,9512	-14,6400	-30,8865
Ван-дер-ваальсовские взаимодействия	38,7724	18,7885	22,0186
Энергия электростатических взаимодействий			
Диполь-диполь	-2,2575	0,1577	3,4464
Общая стерическая энергия	75,7612	-22,6651	-28,8263

### 3.1.1 Оценка транспортных и массообменных характеристик материалов «Поликон К» в составе каналов обессоливания электродиализных установок

Электродиализ - это ресурсосберегающий и безреагентный метод разделения смесей, все более широко применяющийся в промышленности. При наложении тока за счет направленного движения ионов происходит разделение компонентов. Учитывая тот факт, что электродиализ является мембранным процессом, для исследования поверхностного сопротивления, электропроводности и вольт-амперных характеристик в качестве экспериментальных образцов «Поликон К» на НФФ ткани выступали материалы в виде мембран, полученные при термомеханическом воздействии в широком диапазоне давлений (0,1, 5, 10, 15, 20 МПа). Для сравнения исследовали серийно выпускаемую гомогенную мембрану СМХ, изготовленную пастовым методом и содержащую сульфированную дивинилбензольную матрицу с инкорпорированным в неё мелкодисперсным поливинилхлоридом (инертный наполнитель).

Обработка полученных данных в рамках микрогетерогенной модели указывает на высокую пористость полученных материалов. Общий вид полученных концентрационных зависимостей экспериментальных мембран (рисунок 3.6) совпадает с видом аналогичных кривых для мембраны СМХ.

Следует отметить, что удельная электропроводность мембраны характеризует транспортные свойства материала одной толщины, в то время как реальные мембраны обладают разной толщиной, которая во многом и определяет энергозатраты на процесс деминерализации.

Таким образом, наиболее показательным технологическим параметром для процесса электродиализа является поверхностное сопротивление, определяемое по формуле:

$$R = l/x,$$

где  $l$  – толщина мембраны, см;  $x$  – удельная электропроводность мембраны,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

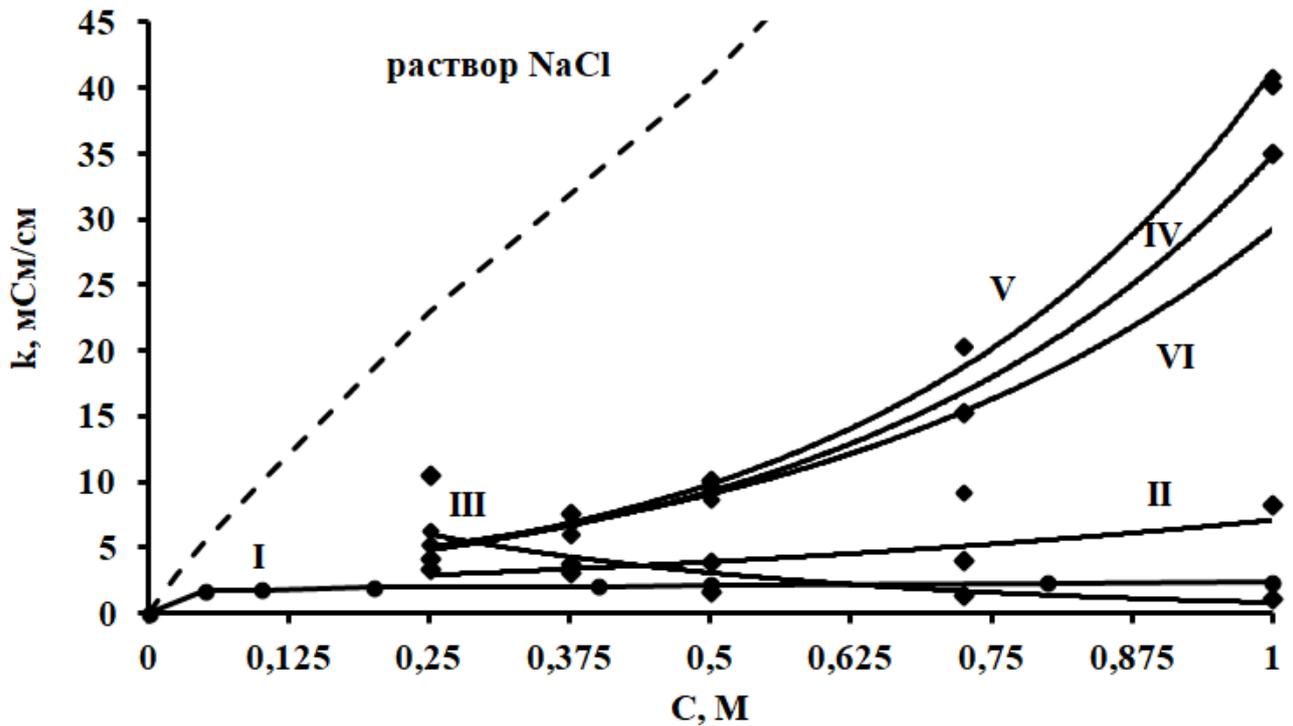


Рисунок 3.6 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности материалов: I – CMX; II – «Поликон К», 0,1 МПа; III – «Поликон К», 5 МПа; IV – «Поликон К», 10 МПа; V – «Поликон К», 15 МПа; VI – «Поликон К», 20 МПа

Энергозатраты на процесс обессоливания можно оценить по формуле:

$$U=R \cdot i,$$

где  $U$  – напряжение, В;  $R$  – поверхностное сопротивление, Ом·см<sup>2</sup>;  $i$  – плотность тока, мА/см<sup>2</sup>.

Поэтому при фиксированной плотности тока энергозатраты будут пропорциональны поверхностному сопротивлению ионообменных материалов, входящих в состав мембранного пакета электродиализатора (рисунок 3.7).

Из анализа этих данных следует, что материал «Поликон К» без давления и образцы, полученные при максимальных давлениях («Поликон К», 15 МПа и «Поликон К», 20 МПа), имеют форму концентрационных зависимостей поверхностного сопротивления, которая близка к наблюдаемой для мембраны CMX.

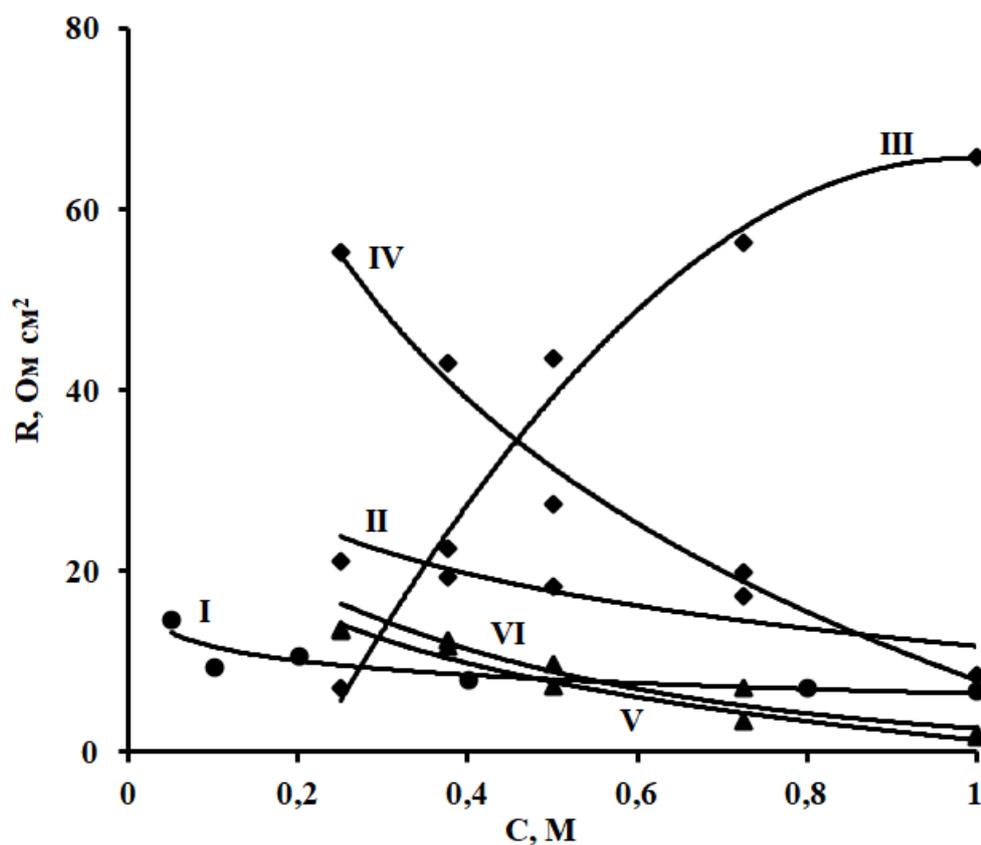


Рисунок 3.7 - Концентрационные зависимости поверхностного сопротивления материалов в растворах NaCl: I – SMX; II – «Поликон К», 0,1 МПа; III - «Поликон К», 5 МПа; IV - «Поликон К», 10 МПа; V - «Поликон К», 15 МПа; VI - «Поликон К», 20 МПа

Это свидетельствует о том, что формирование структуры материала при термомеханическом воздействии происходит в диапазоне давлений 0,1 – 20 МПа. Завершение структурной самоорганизации происходит уже при давлении 15 МПа.

Известно, что для обеспечения приемлемых для электродиализа энергозатрат поверхностное сопротивление мембран не должно превышать 20 Ом·см<sup>2</sup>. Этим требованиям отвечают образцы «Поликон К», полученные при давлении 15 и 20 МПа (сопротивление которых наиболее близко к сопротивлению мембраны SMX).

Сравнительный анализ кривых (рисунок 3.7) также показывает, что образец «Поликон К» без давления может быть использован только в растворах с концентрацией более 0,4 М, образец «Поликон К», 5 МПа - в растворах с

концентрацией менее 0,3 М, а образцы «Поликон К» полученные при давлении 15 и 20 МПа – в растворах с концентрацией более 0,3 М.

Сравнение вольт-амперных характеристик (ВАХ) показано на рисунке 3.8.

Установлено, что все экспериментальные образцы, кроме обработанного при 15 МПа, демонстрируют очень высокие скачки потенциала на участке плато.

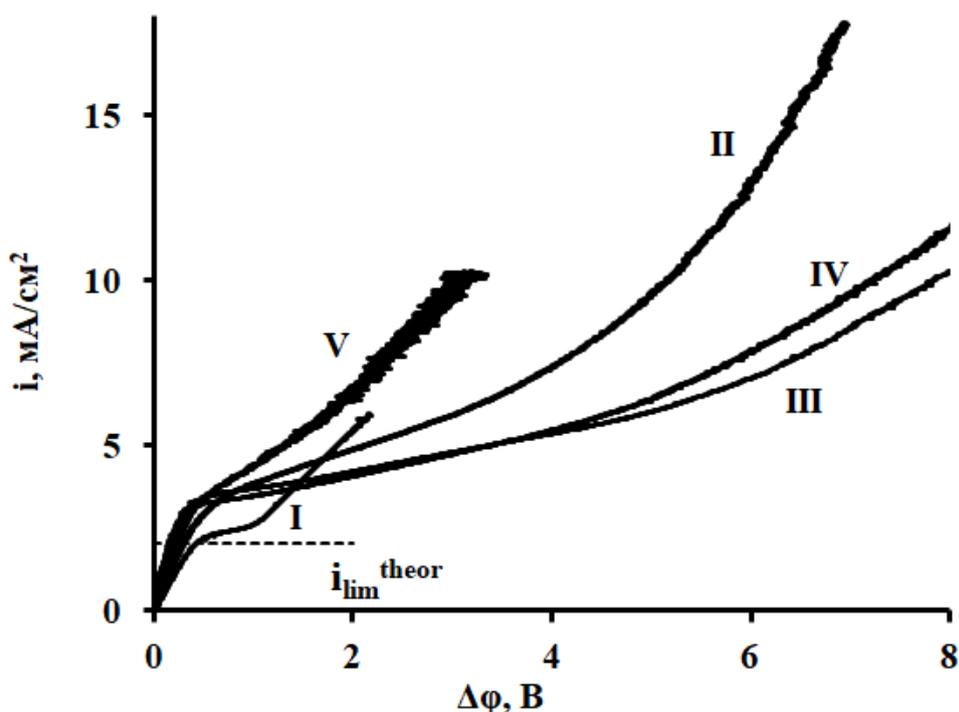


Рисунок 3.8 – Вольт-амперные характеристики материалов: I – СМХ; II – «Поликон К», 0,1 МПа; III - «Поликон К», 5 МПа; IV - «Поликон К», 10 МПа; V - «Поликон К», 15 МПа

Кроме того, все образцы имеют более высокие предельные токи. Одной из причин увеличения определяемого из ВАХ предельного тока может быть снижение эффективных чисел переноса противоионов (ионы  $\text{Na}^+$ ) вследствие высокой диффузионной проницаемости достаточно пористых мембран. Установлено, что с увеличением давления эффективные числа переноса ионов натрия растут.

В результате проведенного комплекса исследований установлено, что термомеханическое воздействие при получении ионообменных материалов «Поликон К» оказывает значительное влияние на структурные характеристики – с повышением давления образуется более плотная, пространственно-сшитая макроструктура с многоуровневой системой пор. Показана возможность направленного регулирования транспортных и массообменных характеристик за счет технологических параметров получения. 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.

### **3.2 Установление корреляционных зависимостей процесса получения разрабатываемых гетерогенных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К» с их структурными и физико-химическими характеристиками**

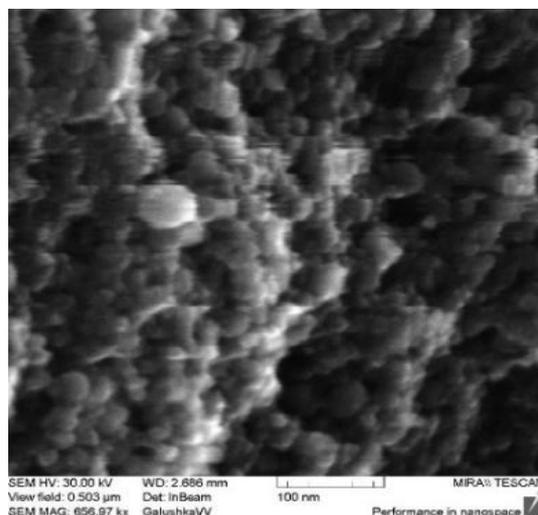
В настоящее время наномодифицирующие добавки широко используют для улучшения комплекса структурных и эксплуатационных свойств [186], что связано не столько с дисперсностью частиц наполнителя, сколько с их удельной поверхностью и ее энергетическими характеристиками. Происходит высокая адгезионная прочность полимерной матрицы к наночастицам, так как их взаимодействие протекает на молекулярном уровне [187].

На основании литературного анализа в качестве нанодисперсных добавок были выбраны частицы оксидов железа и никеля.

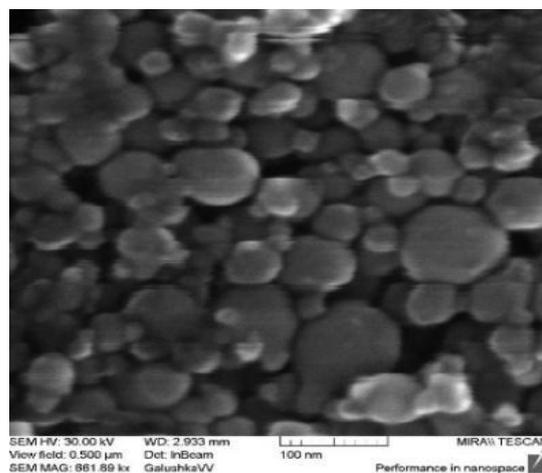
Объектами исследования являлись гетерогенные нанонаполненные катионообменные полимерные материалы «Поликон К», полученные методом поликонденсационного наполнения, где в мономеризационный состав добавляли нанодисперсные частицы с последующей стадией формирования фенолсульфокатионитовой матрицы на армирующей основе из новолачных

фенолформальдегидных волокон. При проведении исследований использовали объемную долю нанодисперсных частиц в диапазоне - 5, 10, 25 %.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, показано, что выбранные нанодисперсные неорганические добавки имеют форму частиц, близкую к сферической, и размеры их не превышают 50 нм (рисунок 3.9).



1



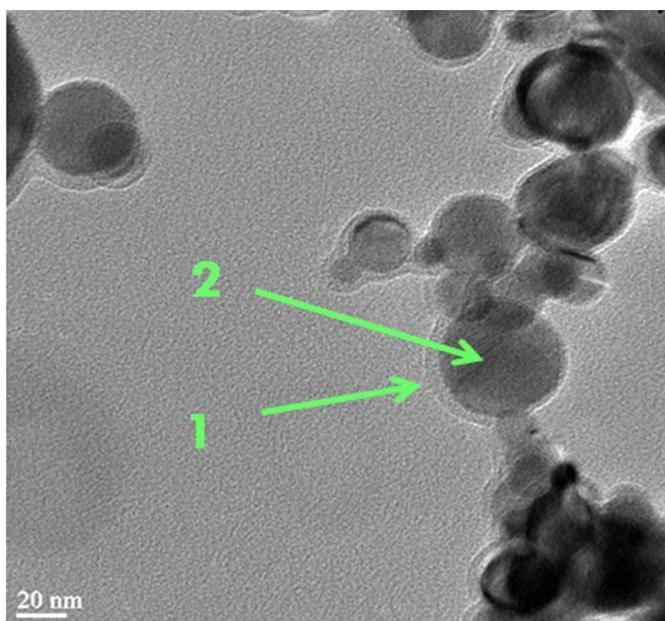
2

Рисунок 3.9 – Микрофотографии нанодисперсных частиц, полученные СЭМ:

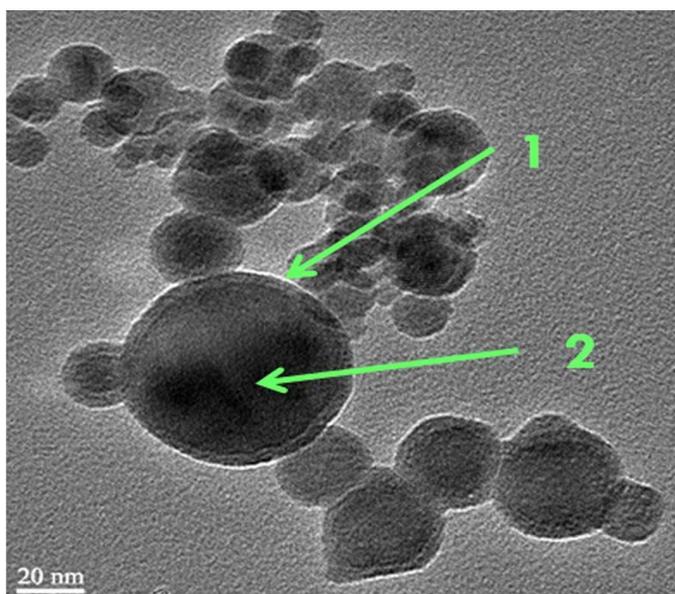
1 – оксид Fe ( $S_{уд}=18 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 2 – оксид Ni ( $S_{уд}=16 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Для исключения нежелательного процесса агломерирования наноразмерных частиц вследствие высокоразвитой поверхности и упрощения технологии их введения в мономеризационную систему было использовано оксидирование нанодисперсных частиц железа и никеля.

Наличие пленки зафиксировано просвечивающей электронной микроскопией (рисунок 3.10).



а



б

Рисунок 3.10 – Микрофотографии нанодисперсных частиц, полученные ПЭМ:  
а – оксид Fe; б – оксид Ni (1 – оксидная оболочка; 2 - наночастица)

С учетом особенностей способа поликонденсации было исследовано влияние неорганических нанодисперсных частиц оксидов металлов на протекание реакции синтеза олигомера 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 3.11).

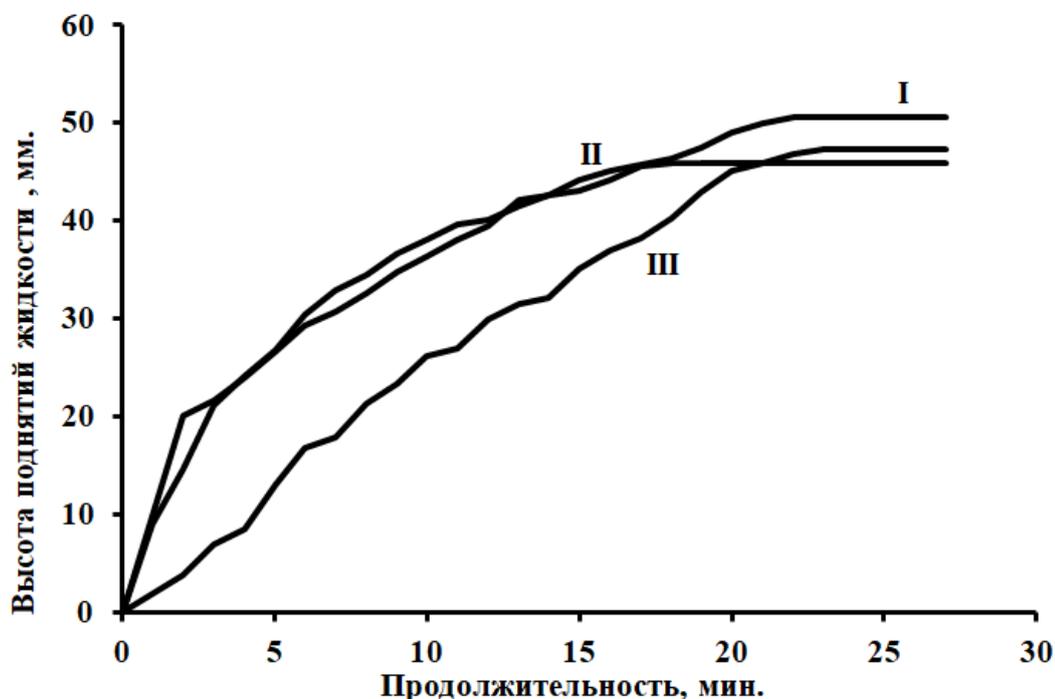


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые смачивания раствором мономеров волокон НФФ с добавлением нанодисперсных частиц: I – без частиц; II – оксид Ni; III – оксид Fe

Об изменениях кинетике процессов синтеза и отверждения катионитовой матрицы свидетельствуют данные дифференциально-сканирующей калориметрии (рисунок 3.12). 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 %.

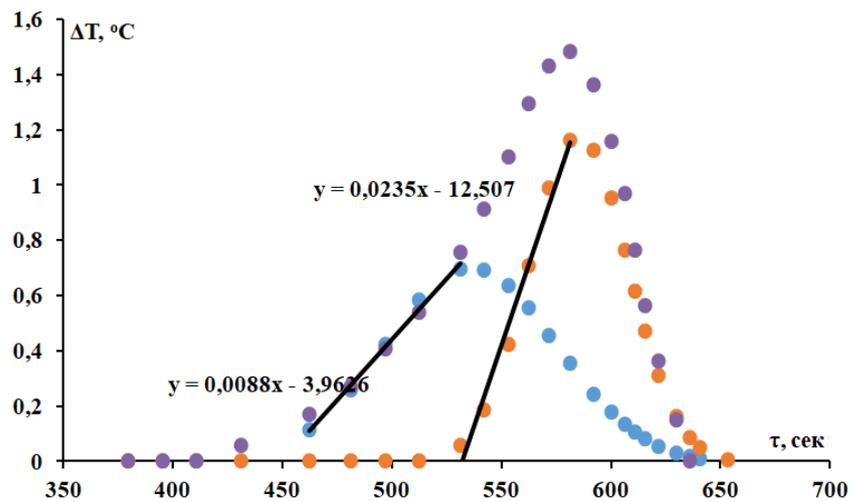
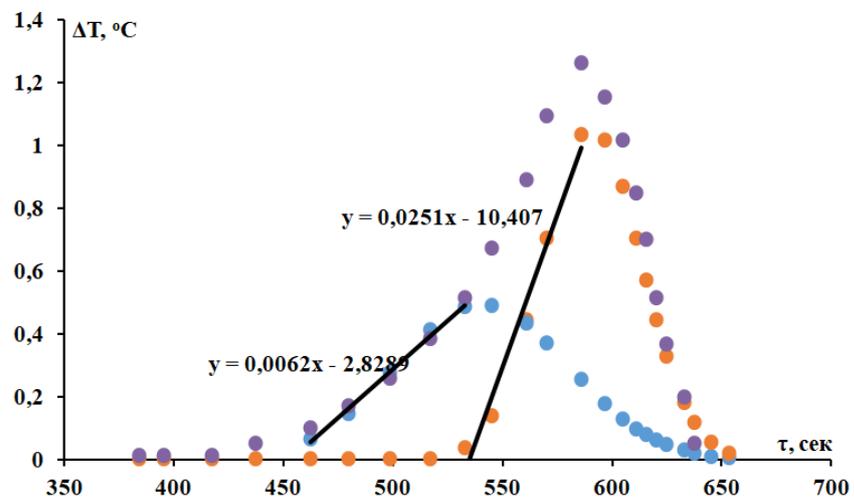
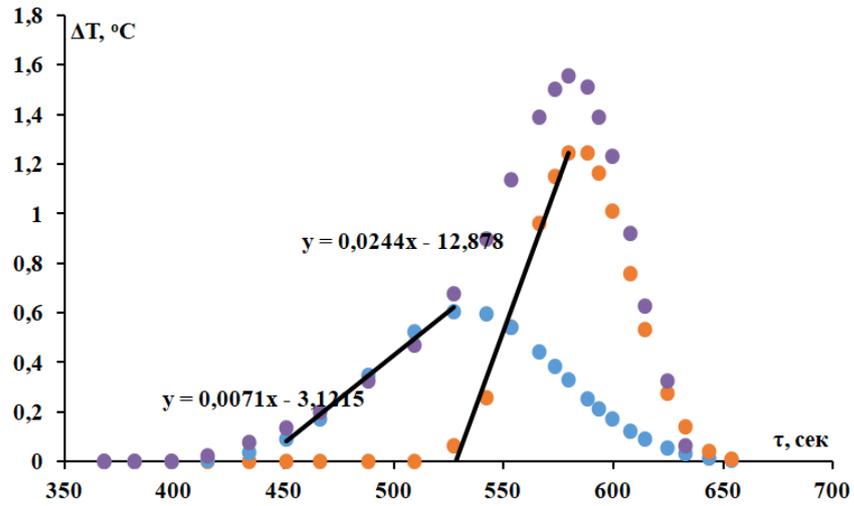


Рисунок 3.12 – Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии катионитовой матрицы на волокнистом наполнителе: 1 – без частиц; 2 – с нанодисперсными частицами оксида Fe; 3 – с нанодисперсными частицами оксида Ni

Максимум теплового пика (таблица 3.5) смещается в сторону низких температур, что свидетельствует о каталитическом действии данных частиц в процессе синтеза и структурообразования ионообменной матрицы материалов «Поликон К».

Таблица 3.5 - Влияние нанодисперсных частиц на формирование полимерной матрицы материалов

Образец	Область интенсивного тепловыделения $\frac{T_H - T_K}{T_{MAX}}, ^\circ C$	Тепловой эффект $\Delta H, Дж/г$
«Поликон К»	$\frac{70-101}{88}$	66,5
«Поликон К + Fe»	$\frac{50-90}{84}$	129,8
«Поликон К+ Ni»	$\frac{49-88}{83}$	163,4

В результате проведенных исследований показано, что введение нанодисперсных частиц оксидов металлов в состав полимера позволяет направленно регулировать кинетику поликонденсационного наполнения.

На основе полученных данных выбраны параметры технологического процесса (таблица 3.6), описание приведено в приложении 2.

**Таблица 3.6 - Параметры технологического процесса получения материалов**

Образец	Пропитка мономерами волокнистого наполнителя		Синтез катионитовой матрицы		Дополикон- денсация		Отверждение катионитовой матрицы	
	$\tau$ , мин	$t$ , °C	$\tau$ , мин	$t$ , °C	$\tau$ , мин	$t$ , °C	$\tau$ , ч	$t$ , °C
«Поликон К»	22	<25	30	40-45	30	60-65	24	100
«Поликон К+Fe»	23	<20	15	40-45	30	60-65	24	95-100
«Поликон К+Ni»	18	<20	15	40-45	30	60-65	24	90-95

По отработанным технологическим параметрам была получена серия гетерогенных нанонаполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К», с введенными в мономеризационную систему нанодисперсными частицами оксидов Fe, Ni и изучена структура композитов.

Изучение влияния нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni на характер формируемого порового пространства гетерогенных катионообменных полимерных материалов проводилось методом эталонной контактной порометрии (таблица 3.7).

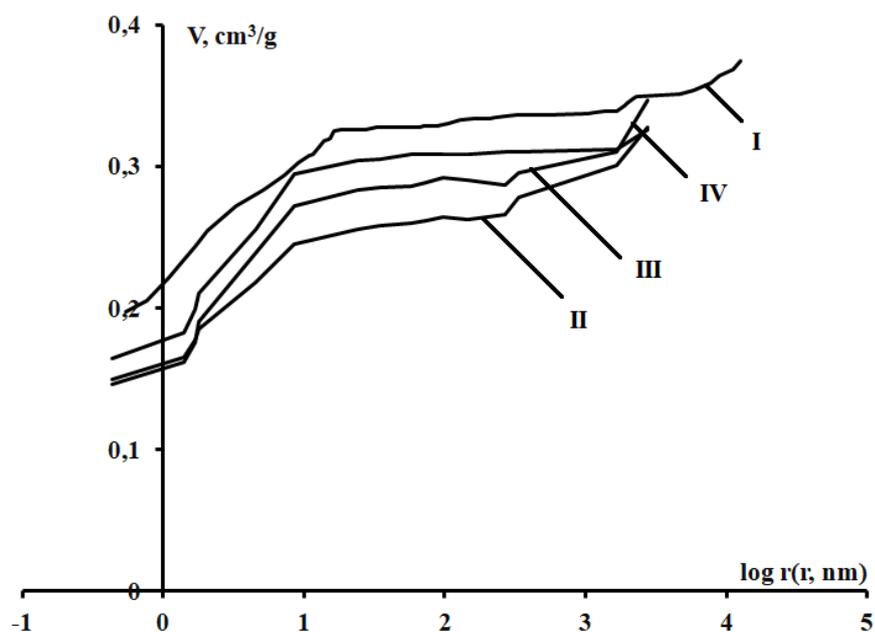
Установлено, что при введении нанодисперсных частиц оксидов Fe и Ni в количестве 5 % объем макропор снижается на 67 и 50 % соответственно.

Таблица 3.7 - Структурные характеристики материалов

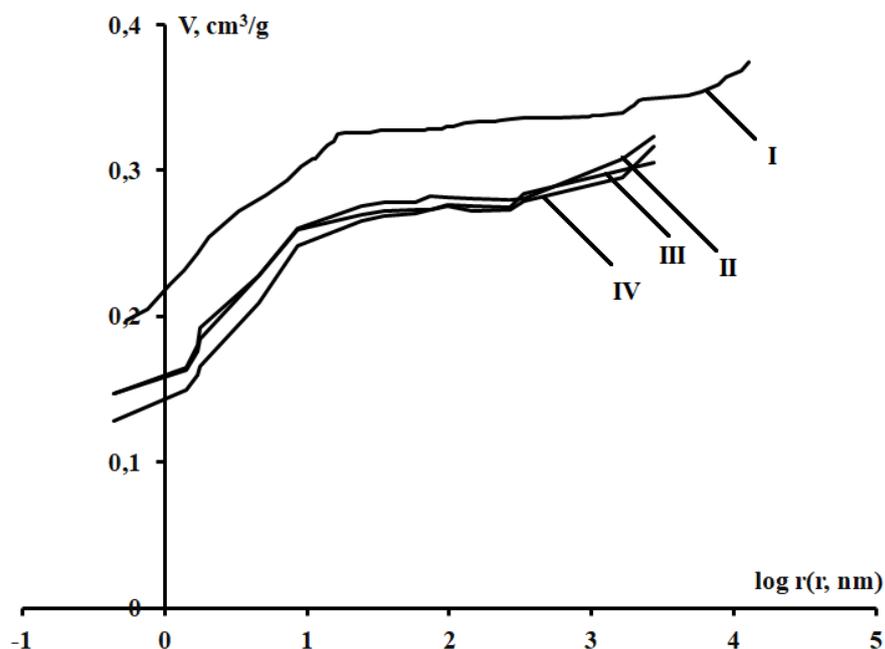
Показатель	«Поликон К»	«Поликон К + 5 % Fe»	«Поликон К + 5 % Ni»
Величина общей пористости, см <sup>3</sup> /г	0,34	0,33	0,35
Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	0,07	0,02	0,03
Доля макропор в набухшей мембране	0,06	0,02	0,03
Доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны	0,88	0,93	0,92
Площадь внутренней удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	316	413	379

При этом объем гелевых пор в материале увеличивается на 5 % при введении Fe и Ni, общая пористость материалов практически не меняется.

Проведены исследования по порометрии для материалов с нанодисперсными частицами оксидов металлов в диапазоне 0-25 %.



a



б

Рисунок 3.13 – Интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в материалах с введенными нанодисперсными частицами оксидов Fe (а) и Ni (б):

I - «Поликон К»; II - «Поликон К + 5 % Me»;

III - «Поликон К + 10 % Me»; IV - «Поликон К + 25 % Me»

Полученные данные (рисунок 3.13 и таблица 3.8) позволяют сделать вывод, что при добавлении железа и никеля объем макропор и объем микропор максимальны при 25 %.

Доля микропор уменьшается при увеличении количества как железа, так и никеля.

Таблица 3.8 - Структурные характеристики материалов

Модифицирующая добавка в мембране	Величина общей пористости, см <sup>3</sup> /г	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Доля макропор в набухшей мембране	Доля гелевых пор в общем объеме пор мембраны	Площадь внутренней удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г
«Поликон К + 5 % Fe»	0,33	0,02	0,02	0,93	413
«Поликон К + 10 % Fe»	0,32	0,05	0,05	0,85	372
«Поликон К + 25 % Fe»	0,33	0,07	0,07	0,78	365
«Поликон К + 5 % Ni»	0,35	0,03	0,03	0,92	379
«Поликон К + 10 % Ni»	0,31	0,04	0,04	0,88	370
«Поликон К + 25 % Ni»	0,32	0,05	0,05	0,84	341

Площадь удельной поверхности при увеличении количества металлов с 5 до 25 % уменьшается в обоих случаях. Это в свою очередь сказывается на физико-химических характеристиках формируемых материалов (таблица 3.9). Сравнительный анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением количества частиц с 5 до 25 % происходит снижение значений обменной емкости, влагосодержания, степени набухания вследствие формирования густо-сшитой макроструктуры, препятствующей проведению

процессов ионного обмена. Однако при введении 5 % 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 3.9 - 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+ 5 % Fe»	3,83	3,8	1,2	33
«Поликон К+ 10 % Fe»	2,81	4,0	1,1	30
«Поликон К+ 25 % Fe»	2,73	4,1	0,9	28
«Поликон К+ 5 % Ni»	3,84	3,3	1,4	40
«Поликон К+ 10 % Ni»	3,42	3,4	1,1	38
«Поликон К+ 25 % Ni»	3,61	3,4	1,1	38

Данные, полученные термогравиметрическим анализом, свидетельствуют (рисунок 3.14), что введение оксидов Ni и Fe резко повышает термостойкость полученных материалов, особенно в области высоких температур, увеличивая эту область на 100 °С.

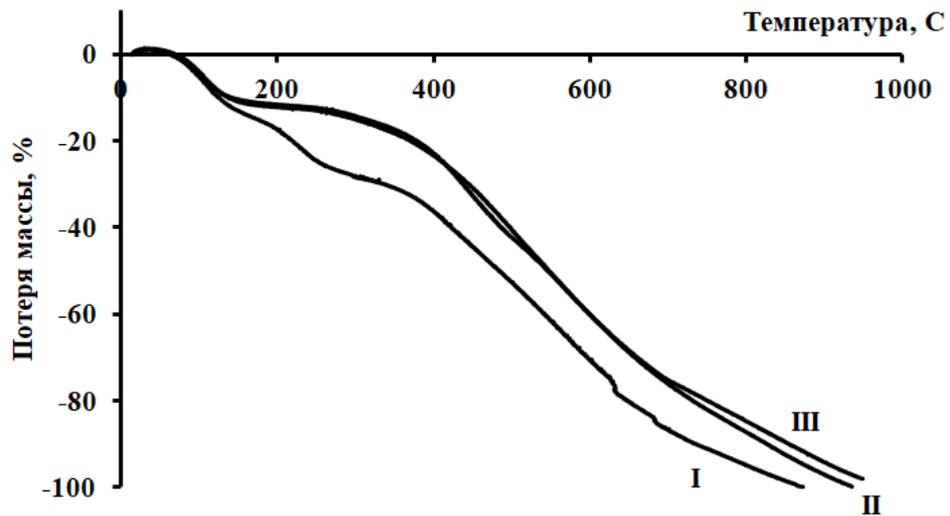


Рисунок 3.14 – Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов:

I – «Поликон К»; II - «Поликон К + 5 % Fe»; III - «Поликон К + 5 % Ni»

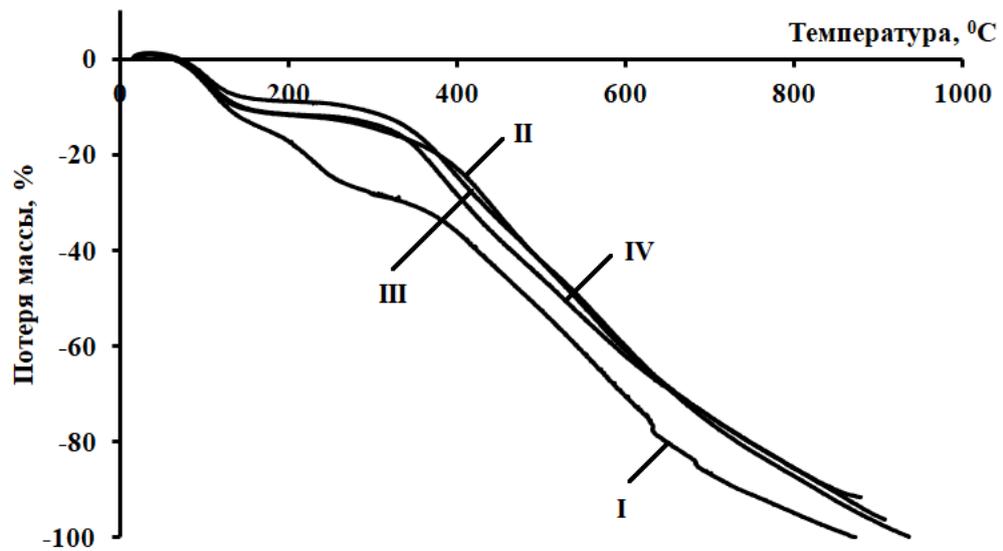
Более низкие значения потери массы по данным термогравиметрического анализа материалов по сравнению с аддитивными значениями (таблица 3.10) указывают на активное участие оксидов Ni и Fe в структурообразовании, по-видимому, за счет дополнительной сшивки в результате взаимодействия оксидов металлов с гидроксильными группами фенольных ядер, на что указывают данные о более высоких значениях карбонизованных остатков в широком диапазоне температур.

Таблица 3.10 - Данные термогравиметрического анализа материалов

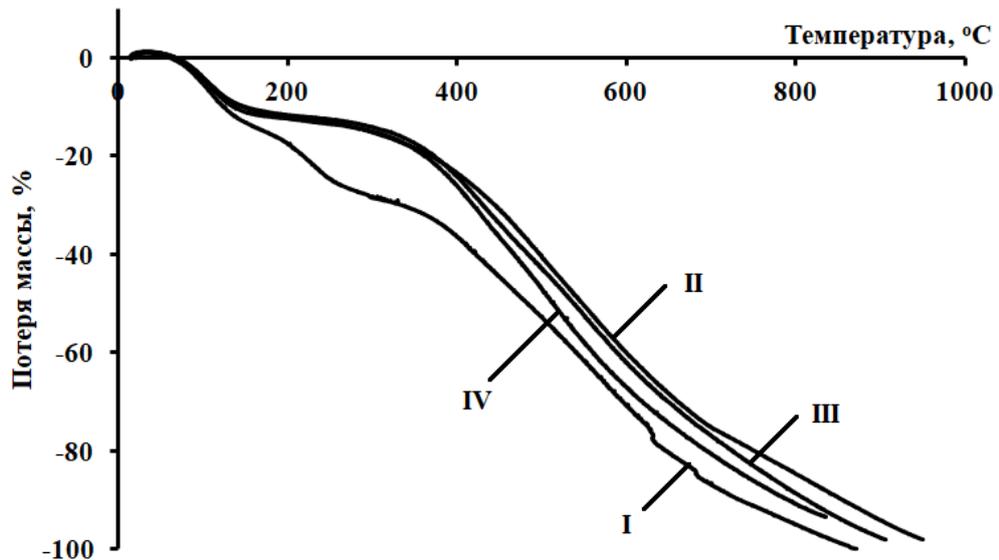
Образец	Потери массы, %, при T, °C									Температура пиролитического разложения, °C	
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	Нач.	Кон.
«Поликон К»	8	18	29	36	54	72	88	95	100	300	850
«Поликон К + Fe»	6 (7)	12 (17)	14 (32)	24 (39)	43 (54)	61 (74)	77 (88)	87 (93)	98 (95)	360	950
«Поликон К + Ni»	3 (7)	12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

Примечание - в скобках указаны аддитивные значения.

Установлено, что с ростом содержания Fe с 5 до 25 % в материалах потери массы практически идентичны, а Ni – повышаются (рисунок 3.15). Наблюдается снижение начальной и конечной температуры деструкции (таблица 3.11) с ростом количества нанодисперсных частиц оксидов металлов (свыше 5 %), которые представляют собой нанодисперсный наполнитель, введение которого приводит к значительным структурным изменениям в полимерной матрице.



а



б

Рисунок 3.15 – Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов с введенными нанодисперсными частицами оксидов Fe (а) и Ni (б): I - «Поликон К»; II - «Поликон К + 5% Me»; III - «Поликон К + 10% Me»; IV - «Поликон К + 25% Me»

Об этом свидетельствуют и высокие значения потери массы по сравнению с аддитивными значениями у материалов, содержащих 25 % нанодисперсных частиц оксидов металлов.

**Таблица 3.11 - Данные термогравиметрического анализа материалов**

Образец	Потери массы, %, при T, °C								Температура пиролиза, °C	
	100	200	300	400	500	600	700	800	Нач.	Кон.
«Поликон К +5 % Fe»	6 (7)	12 (17)	14 (32)	24 (39)	43 (54)	61 (74)	77 (88)	87 (93)	360	950
«Поликон К +10 % Fe»	6 (6)	9 (15)	12 (27)	27 (34)	44 (49)	62 (70)	75 (84)	86 (88)	320	910
«Поликон К +25 % Fe»	5 (5)	11 (11)	14 (20)	29 (26)	47 (39)	63 (58)	75 (71)	85 (74)	320	860
«Поликон К + 5 % Ni»	3 (7)	12 (17)	15 (32)	24 (39)	61 (54)	60 (74)	76 (88)	85 (93)	360	960
«Поликон К + 10 % Ni»	7 (6)	12 (15)	15 (27)	24 (34)	43 (49)	63 (70)	78 (84)	88 (88)	350	910
«Поликон К + 25 % Ni»	4 (5)	13 (11)	15 (20)	26 (26)	48 (39)	69 (58)	81 (71)	91 (74)	350	840

Примечание - в скобках указаны аддитивные значения.

В результате установлено, что введение нанодисперсных частиц оксидов Ni и Fe в количестве 5 % является оптимальным для формирования сшитой макроструктуры, не снижающей физико-химические и сорбционные свойства гетерогенных наноуполненных катионообменных полимерных материалов «Поликон К».

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 (рисунок 3.16).

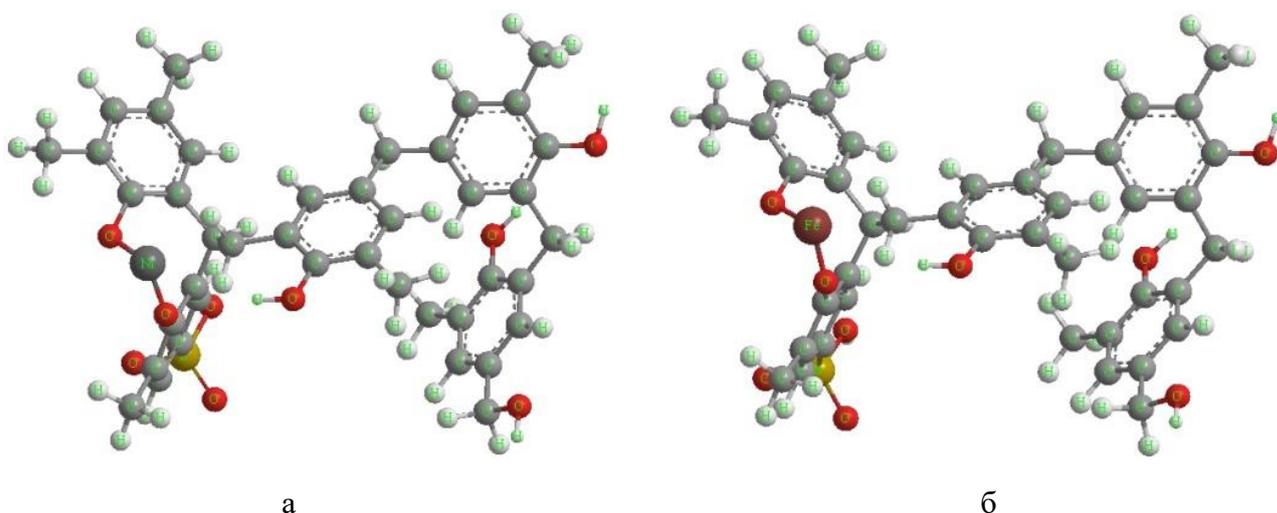


Рисунок 3.16 – Пространственная модель «Поликон К» с нанодисперсными частицами:  
а – оксид Ni; б – оксид Fe

В качестве базового модельного фрагмента, участвующего в модификации нанодисперсными частицами оксидов никеля и железа принят вариант 3 (рисунок 3.5). В связи с тем, что одним из факторов, влияющих на эффективность материала «Поликон К» в процессах ионного обмена, являются конкурентные процессы гидратации, применение методов молекулярной механики в программе ChemBioOffice позволило визуализировать конформацию модельного фрагмента «Поликон К» и зафиксировать изменение стерической энергии как характеристики степени напряженности структуры. Полученные результаты представлены в таблицах 3.12 и 3.13 и на рисунках 3.17 и 3.18 (приложение 3).

Таблица 3.12 – Вклады энергий в общую стерическую энергию молекулярной модели «Поликон К + Ni», ккал/моль

Компоненты энергий в материале «Поликон К+Ni»	0 H <sub>2</sub> O	10H <sub>2</sub> O	20 H <sub>2</sub> O	30 H <sub>2</sub> O	40 H <sub>2</sub> O	50 H <sub>2</sub> O
Растяжение валентных связей	0,01	0,33	0,25	0,30	0,48	0,74
Изгиб валентных углов	11,81	15,94	16,30	17,82	20,26	21,93
Поправки изгиб-растяжение	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,01
Внутреннее вращение	-41,19	-36,96	-34,58	-34,99	-35,64	-34,74
Не Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	-30,67	-101,98	-160,42	-176,06	-198,27	-241,41
Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	17,82	17,85	18,06	18,04	17,98	17,89
Диполь-диполь	1,59	-56,19	-102,19	-151,11	-225,73	-300,02
Общая стерическая энергия	-40,63	-161,01	-262,59	-326,01	-420,92	-535,63

Продолжение таблицы 3.12

Компоненты энергий в материале «Поликон К+Ni»	60 H <sub>2</sub> O	70 H <sub>2</sub> O	80 H <sub>2</sub> O	90 H <sub>2</sub> O	100 H <sub>2</sub> O
Растяжение валентных связей	0,87	0,66	0,76	0,88	1,08
Изгиб валентных углов	22,13	26,72	29,93	34,27	39,42
Поправки изгиб- растяжение	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,00
Внутреннее вращение	-29,80	-35,68	-36,16	-36,53	-37,06
Не Ван-дер- Ваальсовские взаимодействия	-459,85	-256,05	-275,25	-288,30	-303,22
Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	19,09	18,04	17,99	17,96	17,84
Диполь-диполь	-375,40	-410,52	-488,38	-575,16	-683,59
Общая стерическая энергия	-562,96	-656,83	-751,10	-846,89	-965,54

Таблица 3.13 – Вклады энергий в общую стерическую энергию молекулярной модели «Поликон К + Fe», ккал/моль

Компоненты энергий в материале «Поликон К+Fe»	0 H <sub>2</sub> O	10H <sub>2</sub> O	20 H <sub>2</sub> O	30 H <sub>2</sub> O	40 H <sub>2</sub> O	50 H <sub>2</sub> O
Растяжение валентных связей	95,07	96,65	96,16	95,84	97,13	96,41
Изгиб валентных углов	111,54	110,33	113,15	115,15	219,04	220,46
Поправки изгиб-растяжение	7,51	7,54	7,45	7,38	7,48	7,40
Внутреннее вращение	-34,47	-35,13	-33,16	-29,29	-28,75	-29,81
Не Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	467,64	467,64	239,52	151,68	86,17	-7,45
Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	25,08	25,08	25,04	25,88	26,03	26,14
Диполь-диполь	672,37	672,37	448,16	366,65	407,10	313,14
Общая стерическая энергия	574,82	574,82	379,26	314,07	343,7	266,67

Продолжение таблицы 3.13

Компоненты энергий в материале «Поликон K+Ni»	60 H <sub>2</sub> O	70 H <sub>2</sub> O	80 H <sub>2</sub> O	90 H <sub>2</sub> O	100 H <sub>2</sub> O
Растяжение валентных связей	0,87	0,66	0,76	0,88	1,08
Изгиб валентных углов	22,13	26,72	29,93	34,27	39,42
Поправки изгиб- растяжение	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,00
Внутреннее вращение	-29,80	-35,68	-36,16	-36,53	-37,06
Не Ван-дер- Ваальсовские взаимодействия	-459,85	-256,05	-275,25	-288,30	-303,22
Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия	19,09	18,04	17,99	17,96	17,84
Диполь-диполь	-375,40	-410,52	-488,38	-575,16	-683,59
Общая стерическая энергия	-562,96	-656,83	-751,10	-846,89	-965,54

Как видно, из таблиц 3.12 и 3.13, увеличение концентрации молекул воды (0–100 молекул с шагом в 10 молекул) приводит к конформационным изменениям макромолекулы в присутствии нанодисперсных частиц оксидов металлов, обусловленным взаимным влиянием целого ряда факторов: деформирования углов связей от оптимальных, деформирования скручиванием (изменения скручивающих углов в молекуле от идеальных значений) и т.п.

Присутствие наночастиц железа и никеля разгоняет процессы гидратации и влияет на скорости транспорта гидратированных ионов.

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 и пространственной структурой «Поликон К», что обуславливает специфические физические и химические свойства исследуемого материала.

#### 4 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ НАНОПОЛНЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПОЛИКОН К»

В данной 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.

В настоящее время широкое применение ионоселективных (катион- и анионоселективных) мембран связано с мембранными технологиями водоподготовки и очистки воды (ультра-, микро- и нанофильтрация, обратный осмос, деионизация и т.д.), электродиализом и ионометрией.

Ионометрия основана на применении ионоселективных мембранных электродов, функционирующих по механизму переноса ионов, т.е. обладающих ионной проводимостью. Поскольку мембрана проницаема для одного или ограниченного типа ионов, то это ее свойство обеспечивает достаточно высокую селективность электрода.

Применение ионоселективных мембран в потенциометрическом анализе в настоящее время достаточно широко: на их основе разработаны ионоселективные электроды для определения ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}$ , ПАВ и т.д.

Применение ионоселективных электродов основывается на измерении мембранных потенциалов. При соответствующем составе и строении мембраны ее потенциал зависит только от активности данного иона по обе стороны мембраны. Никакой другой процесс, протекающий в мембране, не влияет на мембранный потенциал. Основным недостатком мембранных электродов, ограничивающим их применение в анализе, является искажение их потенциала другими ионами, присутствующими в растворе и вытесняющими из ионитовой пленки определяемые ионы.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате «Р-30». Объектами исследования являлись гетерогенные нанонаполненные катионообменные полимерные материалы «Поликон К», с введенными нанодисперсными частиц оксидов Ni и Fe в количестве 5 %. К их очевидным преимуществам можно отнести улучшение механических свойств, селективности, ионной проводимости. Кроме того, при использовании данных мембран сокращалось время отклика электродов.

Определено, что дрейф потенциала ИСЭ 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 4.1). Результаты определения ИСЭ сравнивали с результатами определения методами фотоколориметрии и инверсионной вольтамперометрии.

**Таблица 4.1 - 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 наноуполненный катионообменный полимерный материал «Поликон К» обладает рядом необходимых ИСЭ свойств: низким дрейфом потенциала, высокой стабильностью, не зависящей от концентрации растворов, достаточно широким концентрационным интервалом определения ионов.

В данной работе впервые проводились промышленные испытания разработанных материалов «Поликон К» на ПАН волокне без нанодисперсных частиц и на НФФ волокне с введенными нанодисперсными частицами оксидов Ni, Fe в количестве 5 %, по оценке эффективности очистки сточных вод от сульфат-ионов металлов (таблица 4.2).

**Таблица 4.2 - 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
	до очистки		без частиц		оксид Fe		оксид Ni		С, мг/л	
	С, мг/л	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.

По результатам полученных данных установлена высокая эффективность применения разрабатываемых материалов «Поликон К» на НФФ волокне с

введенными нанодисперсными частицами 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) [188]. 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.

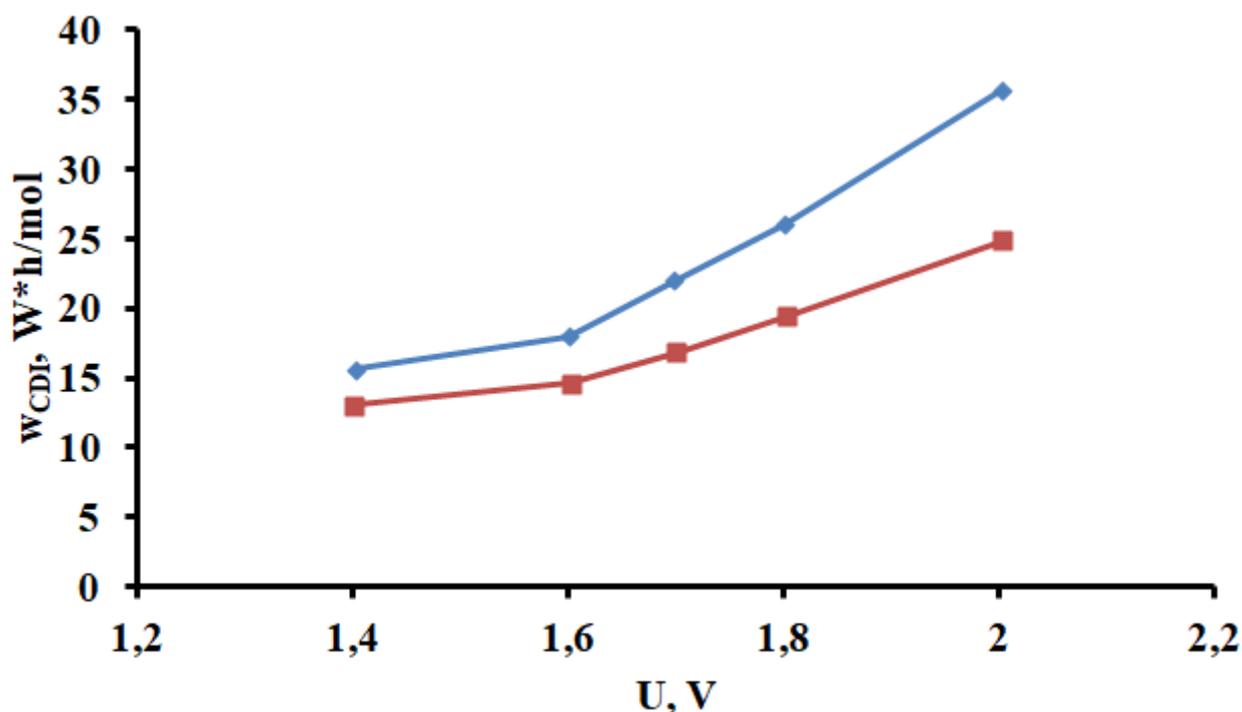


Рисунок 4.1 - Зависимости удельной результирующей энергии деионизации  $w_{CDI}$  от напряжения для ЕДВ с мозаичной тканевой мембраной (2) и для ЕДВ с пористым стеклянным сепаратором (1). Исходная концентрация 0,005 М КСl, скорость потока раствора 5 мл/мин

Показано (рисунок 4.1), что при всех напряжениях энергозатраты для емкостной деионизации воды с мозаичной мембраной меньше, чем для емкостной деионизации воды со стеклянным сепаратором. Это объясняется тем, что при минимальных концентрациях раствора в ячейке с мозаичной мембраной 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 полученных экспериментальных данных рисунка 4.1 можно сделать вывод, что для емкостной деионизации воды с тканевой мозаичной мембраной 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 сокращений и обозначений**

ВАХ – вольт-амперные характеристики

СЭМ (ПЭМ) - сканирующая (просвечивающая) электронная микроскопия

ДСК - дифференциально-сканирующая калориметрия

НФФ - новолачные фенолформальдегидные волокна

ПАН - полиакрилонитрильные волокна

СОЕ - статическая обменная емкость, мг-экв/г

R - поверхностное сопротивление, Ом·см<sup>2</sup>

k - удельная электропроводность, См/м

U - напряжение, В

i - плотность тока, мА/см<sup>2</sup>

Δφ - скачок потенциала, В

ИСЭ - ионоселективный электрод

C - концентрация, мг/л

ММ2 – метод молекулярной механики

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Влияние природы волокнистой основы композиционных мембран на их структуру, проводящие свойства и селективность/М.М. Кардаш, Н.А. Кононенко, М.А. Фоменко и др.//Мембраны и мембранные технологии. – 2016 - №1. – С. 41-47.
2. Смит, А. Полимерные наноматериалы: свойства, рынки, тенденции/ А. Смит// Полимерные материалы. - 2012. - №7. - С. 4-12.
3. Классификация, состав, достоинства и недостатки многокомпонентных композитных материалов / А.Ю. Попов, К.К. Госина, И.В. Петров и др.// Омский научный вестник. – 2015. - №3(143). – С. 42-45.
4. Гнидченко, А.А. Импортозамещение в российской промышленности: текущая ситуация и перспективы/А.А. Гнидченко// Журнал новой экономической ситуации. – 2016. - №4(32). – С. 154-161.
5. Гавриленко, Н.И. Развитие химического комплекса в условиях импортозамещения/Н.И. Гавриленко, А.О. Грицаенко// Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. - №9. – С. 66-68.
6. Тимошков, П.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор)/П.Н. Тимошков, А.В. Хрульков, Л.Н. Язвенко//Труды ВИАМ. – 2017. - №6(54). – С. 61-68.
7. Гегальчий, Н.Е. Химический комплекс и импортозамещение: достижения и перспективы //Проблемы управления рыночной экономикой: сб. науч. тр. – Томск, 2017. – С. 188-192.
8. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года/Е.Н. Каблов// 80 лет. Авиационные материалы и технологии. – 2012. - №S. – С. 7-17.
9. Voyager [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.airwar.ru/enc/xplane/voyager.html](http://www.airwar.ru/enc/xplane/voyager.html). - (Дата обращения: 18.04.2018)

10. Иванов, А.Н. Опыт применения композиционных материалов в мостостроении/А.Н. Иванов, А.В. Мартынов//Символ науки. – 2015. - №6. – С. 43-46.

11. Гаврилова, О.Е. Перспективы развития исследований полимерных и композиционных материалов в современной химической и легкой промышленности/О.Е. Гаврилова, Л.Л. Никитина, Ю.А. Коваленко//Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т.14. - № 6. – С. 127-129.

12. Ющенко, Д.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов / Д.А. Ющенко, Е.М. Кузнецова// Механики XXI века. – 2015. - №14. – С. 194-198.

13. Анализ и рациональный выбор полимерных композиционных материалов для изделий по их физико-механическим свойствам/Д.В. Лобанов, С.А. Сидоренко, Д.А. Ющенко, А.В. Большешапова//Актуальные проблемы в машиностроении. – 2015. - №2. – С. 206-212.

14. Денисов, А.Г. О роли и месте мембранных технологий на мировом и российском рынке водоподготовки и очистки сточных вод/А.Г. Денисов// Инновации и инвестиции. – 2016. - №8. – С. 97-100.

15. К вопросу изучения физико-механических свойств и особенностей новых деградируемых полимерных пленочных имплантов для операций на органах брюшной полости/М.А. Инархов, В.А. Липатов, М.А. Затолокина и др.// Курский науч.-практ. вестник «Человек и его здоровье». – 2016. - №3. – С. 67-69.

16. Беляев, П.В. Применение топливных элементов с протонообменной мембраной/П.В. Беляев, Д.А. Подберезкин// Вестник науки и образования. – 2016. - №5(17). – С. 15-18.

17. Нелюб, В.А. Применение полимерных композиционных материалов в судостроении для ремонта корабельных надстроек/В.А. Нелюб// Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2013. - № 5. – С. 21-24.

18. Березнев, С.В. Проблемы устойчивого развития химической промышленности России/ С.В. Березнев, В.Г. Михайлов, Н.Ю. Петухова// Вестник Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2009. - № 2. – С. 211-215.

19. Композиты в ветроэнергетике [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.composite.ru/oblasti\\_primeneniya/kompozity\\_v\\_vetroenergetike/](http://www.composite.ru/oblasti_primeneniya/kompozity_v_vetroenergetike/). – (Дата обращения: 18.04.2018)

20. Полимерные материалы – резина, пластмассы, их получение, применение в медицине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://znaytovar.ru/s/Polimernye\\_materialy\\_\\_rezina.html](https://znaytovar.ru/s/Polimernye_materialy__rezina.html). – (Дата обращения: 19.03.2018)

21. Небогатиков, Р.С. Усовершенствование вкладыша конструкции коленного эндопротеза/Р.С. Небогатиков, К.Д. Метлевский, С.Я. Пичхидзе//Поколение будущего: взгляд молодых ученых: сб. науч. тр. / Юго-Зап. гос. ун-т. – Курск, 2016. – Т. 2. - С. 268-270.

22. Кузнецова, Н.А. Применение полимерных материалов в медицине/ Н.А. Кузнецова, Ю.В. Князев// Новая наука: проблемы и перспективы. – 2016. - №2-3(61). – С. 67-69.

23. Полимеры в хирургии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast.by/encyklopedia/polimeryi-v-hirurgii/>. – (Дата обращения: 04.04.2018)

24. Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Новые материалы и нанотехнологии/ под ред. Л.М. Гохберга, А.Б. Ярославцева. – М.: Мин-во обр. и науки РФ, Нац. Исслед. ун-т «Высшая школа экономики», 2014. – 52 с.

25. Кахраманов, Н.Т. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение /Н.Т. Кахраманов, А.Г. Азизов, В.С. Осипчик и др.// Пластические массы. – 2016. - № 1-2. – С. 49-59.

26. Иншаков, О.В. Технологические платформы в российской nanoиндустрии: проблемы и перспективы развития/ О.В. Иншаков, Е.И.

Иншакова//Вестник ВолГУ. Серия 3: Экономика. Экология. – 2017. – Т.19. - №3. – С. 7-20.

27. Каталитическая активность металлополимерных нанокомпозитов палладия в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода/ Н.А. Яштулов, А.А. Ревина, М.В. Лебедева, В.Р. Флид//Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. - №3. – С. 336-339.

28. Исследования металлополимеров на климатическую стойкость/В.Н. Еремин, В.М. Таран, Д.И. Овчинин и др.// Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2015. - №9. – С. 40-44.

29. Ли, Р.И. Технология производства металлополимерных подшипников качения/ Р.И. Ли, М.Р. Киба// Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. - № 1. – С. 29-33.

30. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям /А.В. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев и др.// Успехи химии. – 2013. – Т. 84. - №4. – С. 303-332.

31. Кириллина, Ю.В. Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала/ Ю.В. Кириллина, С.А. Слепцова, Хо-Чо Джин// Арктика XXI век. Технические науки. – 2013. - №1. – С. 13-26.

32. Волков, Д.П. Структура и теплопроводность многокомпонентных полимеркомпозитов, наполненных керамическими и силиконовыми полыми микросферами/ Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк, А.А. Марова// Пластические массы. – 2016. - № 5-6. – С. 38-41.

33. Дисперсно-упрочненные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц: свойства и области применения (обзор)/ А.С. Чайникова, Л.А. Орлова, Н.В. Попович и др.// Авиационные материалы и технологии. – 2014. - №3(32). – С. 45-54.

34. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных

олигомеров/ А.А. Пыхтин, П.В. Суриков, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев// Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. - №4. – С. 113-117.

35. Влияние функционализации однослойных углеродных нанотрубок на свойства протекторной резиновой смеси и протектора легкой шины// А.Р. Мухтаров, Р.Р. Батршина, А.М. Мохнаткин и др.// Промышленное производство и использование эластомеров. – 2015. -№3. – С. 28-31.

36. Ермачкова, В.В. Сравнительная характеристика энергоэффективности биокompозитных материалов/ В.В. Ермачкова, М.Г. Куликова// Эволюция современной науки: сб. статей. – Уфа: Изд-во ООО «ОМЕГА САЙНС», 2017. – С. 25-27.

37. Ревин, В.В. Биокompозиционные материалы на основе ультрадисперсных частиц древесины и левана, полученного путем микробного биосинтеза AZOTOBACTER VINELANDII Д-08/В.В. Ревин, В.В. Шутова, Н.В. Новокупцев// Фундаментальные исследования. – 2016. - №1 (часть 1). – С. 53-57.

38. Полимерные биокompозиты – перспективы применения (обзор)/ М.И. Дасковский, М.С. Дориомедов, Д.В. Севастьянов, С.Ю. Скрипачев// Авиационные материалы и технологии. – 2017. - №3(48). – С. 74-80.

39. Витязь, П.А. Достижения и перспективы теоретических и экспериментальных исследований в области наноматериалов и нанотехнологий/П.А. Витязь, Л.Н. Дьячкова, А.А. Андрушевич// Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. – 2015. - №2. – С. 5-18.

40. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты: монография/ Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 125 с.

41. Нестерова, С.В. Перспективы использования нанотехнологий в водоподготовке/ С.В. Нестерова, Н.С. Филёва//Бюл. медицинских интернет-конф. – 2017. - №6. – С. 1132.

42. Тунакова, Ю.А. Исследование сорбционных характеристик полимерных ионитов, используемых в водоподготовке/Ю.А. Тунакова, А.Р.

Галимова, А.А. Кулаков// Вестник Казанского технол. ун-та. – 2013. – Т.16. - №10. – С. 141-145.

43. Уразаев, В. Очистка воды: объединение методов/В. Уразаев// Технологии в электронной промышленности. – 2009. - №4. – С. 44-48.

44. Зубаков, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы/Л.Б. Зубаков, А.С. Тевлина. А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.

45. Радиационно-химический синтез новых ионообменных сорбентов минерально-органической природы/Е.В. Егоров, П.Д. Новиков, Д.Р. Разгон, Б.Л. Цетлин// Докл. АН СССР. – 1962. – Т.146. - №6. – С. 1360-1362.

46. Базунова, М.В. Получение ионообменного волокна на основе отходов полипропилена, модифицированных привитой полиакриловой кислотой/М.В. Базунова, С.В. Колесов, А.В. Корсаков//Журнал прикладной химии. – 2006. –Т.79. - №5. – С. 865-867.

47. Ионообменные мембраны [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xtbmc0608.narod.ru/tpm/tpm2/091212.html>. – (Дата обращения: 03.04.2018)

48. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран/В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан// Электрохимия. – 2005. – Т.41. - №10. – С. 1185-1192.

49. Современные методы изготовления композиционных мембран/И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин// Вестник Казанского технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. - №9. – С. 24-34.

50. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2007. -1142 с.

51. Water sorption in Nafion® membranes analyzed with an improved dual-mode sorption model—Structure/property relationships/L. Yongli, T.N. Quang, L.B. Camille et al.//Journal of Membrane Science. – 2013. - Vol. 439. – P. 1-11.

52. Влияние модификации мембран МФ-4СК в калиевой форме кислыми солями гетерополикислот на свойства мембран и характеристики ПД-

сенсоров на их основе/Е.Ю. Сафронова, А. В. Паршина, Е. А. Рыжкова и др.//Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. - №12. – С. 1573-1578.

53. Электродиализные опреснительные установки с применением интерполимерных мембран/Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А.А. Цхай и др.// Вода: Химия и экология. – 2011. - №7. – С. 25-32.

54. Шапошник, В.А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока/В.А. Шапошник, О.А. Козадерова// Электрохимия. – 2012. – Т. 48. - № 8. – С. 870-875.

55. Демёхин, Е.А. Математическое моделирование электродинамики биполярных мембран с учетом диссоциации воды и химических реакций с ионогенными группами мембран/Е.А. Демёхин, И.В. Моршнева, Е.Н. Калайдин//Эколог. вестник науч. центров черномор. эконом. сотруд. – 2016. - №4. – С. 39-46.

56. Use of Bipolar Membranes for Maintaining Steady-State pH Gradients in Membrane-Supported, Solar-Driven Water Splitting/M.B. McDonald, S. Ardo, N.S. Lewis, M.S. Freund//Chemsuschem Communications. – 2014. - Vol. 7. - №11. – P. 3021-3027.

57. Ткаченко, Д.О. Использование ионообменных мембран в процессах водоподготовки/Д.О. Ткаченко, К.В. Зажигаяева// Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2017. - №1-2. – С. 158-160.

58. Водоподготовка: справочник для профессионалов/ ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 241 с.

59. Ильина, С.И. Электромембранные процессы: учеб. пособие / С.И. Ильина. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 57 с.

60. Тенденции развития рынка композиционных полимерных мембран/ И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин// Вестник Казанского технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. - № 9. – С. 17-23.

61. Гаврилов, Г.Б. Проблема внедрения мембранных технологий не так сложна, как кажется/ Г.Б. Гаврилов// Молочная промышленность. – 2012. - №11. – С. 46-47.
62. Гетманцев, А.С. Химический комплекс России: состояние инвестиционной среды и пути ее улучшения/ А.С. Гетманцев// Вести экономики, права и социологии. – 2012. - №3. – С. 28-30.
63. Модификация ионообменных полимеров фурановыми соединениями/ Н.М. Абдуталипова, Х.Л. Пулатов, Т.Т. Турсунов, Р.А. Назирова // Актуальные проблемы органической химии: сб. материалов Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи. — Казань: КГТУ, 2010. — С.136.
64. Получение поликонденсационных катионитов из отходов химических производств/М.И. Бердиева, Ш.А. Муталов, Т.Т. Турсунов и др.// Всероссийский журнал науч. публ. – 2011. – №2(3). – С. 15-16.
65. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии/А.Г. Баландина, Р.И. Хангильдии, И.Г. Ибрагимов, В.А. Мартяшева// Нефтегазовое дело. – 2015. - №5. – С. 336-375.
66. Бойко, Н.И. Применение мембранных технологий в очистке воды/Н.И. Бойко, В.А. Одарюк, А.В. Сафонов// Технологии гражданской безопасности. – 2014. – Т.11. - №2(40). – С. 64-69.
67. Парамонова, С.В. Очистка сточных вод методом микрофльтрации/С.В. Парамонова, Г.Ю. Федоров// Вестник магистратуры. – 2016. – Т.1. - №1(52). – С. 55-56.
68. Мембранные процессы в технологии молочных консервов/М.С. Золоторева, Д.Н. Володин, В.К. Топалов, Е.Ю. Иванченко// Молочная промышленность. – 2015. - №8. – С. 49-51.
69. Инновации в мембранных технологиях в медицине, фармации и экологии/ В.В. Малышев, Т.А. Змеева, Л.И. Клецко и др.// Инновации в медицине, фармацевтике, ветеринарии и экологической микробиологии: сб. материалов. – 2017. – С. 57-62.

70. Yuliwati, E. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment/ E. Yuliwati, A.F. Ismail// *Desalination*. – 2011. – Vol. 273. – №1. – P. 226-234.

71. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review/ X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis// *Journal of water process engineering*. – 2014. – Vol. 1. – P. 121-138.

72. Предотвращение загрязнения поверхностных вод нефтепродуктами и СПАВ путем использования универсальных локальных очистных систем обратного осмоса/ А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Д.В. Спицов и др.// *Водоснабжение и канализация*. – 2011. - №3. – С. 54-62.

73. Lee, K.P. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination – Development to date and future potential/ K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia// *Journal of membrane science*. – 2011. – Vol. 370. - № 1-2. – P. 1-22.

74. Penate, B. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology/ B. Penate, L. Garsia-Rodriguez// *Desalination*. – 2012. – Vol. 284. – P. 1-8.

75. Кудряшов, В.Л. Нанофльтрация – перспективный способ подготовки воды для производства спирта/В.Л. Кудряшов//*Производство спирта и ликероводочных изделий*. – 2011. - №3. – С. 24-27.

76. Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration/ L. Qiu, X. Zhang, W. Yang et al.// *Chemical Communications*. – 2011. - Vol. 47. - №20. – P. 5810-5812.

77. Al-Rashdi, B.A.M. Removal of heavy metal ions by nanofiltration/В.А.М. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal// *Desalination*. – 2013. – Vol. 315. – P. 2-17.

78. Пулянина, А.Ю. Мембраны на основе гибридных полимерных материалов для очистки органических растворителей/А.Ю. Пулянина// *Знание*. – 2016. – №10-3(39). – С. 94-97.

79. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications/ Q. Zhao, Q.F. An., Y. Ji et al.// *Journal of membrane science*. – 2011. – Vol. 379. - №1-2. – P. 19-45.

80. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation/S. Chovau, S. Gaykawad, A.J.J. Straathof, B. Van der Bruggen// *Bioresource technology*. – 2011. – Vol. 102. - № 2. – P. 1669-1674.

81. Процесс разделения и концентрирования труднопроникающей примеси при мембранном газоразделении/В.М. Воротынец, П.Н. Дроздов, И.В. Воротынец, О.А. Пименов//*Мембраны и мембранные технологии*. – 2012. – Т. 2. - №4. – С. 249-254.

82. Алентьев, А.Ю. Применение метода газопроницаемости для описания облегченного транспорта в полимерных гибридных материалах, содержащих ионные жидкости/А.Ю. Алентьев// *Бутлеровские сообщения*. – 2016. – Т. 48. - №12. – С. 60-64.

83. Huang, Y. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes/Y. Huang, T.C. Merkel, R.W. Baker// *Journal of membrane science*. – 2014. – Vol. 463. – P. 33-40.

84. Goncalves, J. Importance of thermos-osmosis for fluid flow and transport in clay formations hosting a nuclear waste repository/J. Goncalves, G. de Marsily, J. Tremosa// *Earth and Planetary Science Letters*. – 2012. – Vol. 339-340. – P. 1-10.

85. Hawari, A.H. Combined influence of temperature and flow rate of feeds on the performance of forward osmosis/ A.H. Hawari, N. Kamal, A. Altaee// *Desalination*. – 2016. – Vol. 398. – P. 98-105.

86. Barragan, V.M. Thermo-osmosis in membrane systems: a review/ V.M. Barragan, S. Kjelstrup// *Journal of non-equilibrium thermodynamics*. – 2017. – Vol. 42. - №3. – P. 217-236.

87. Рудобашта, С.П. Мембранная дистилляция морской воды и установка для ее проведения/ С.П. Рудобашта, М. Сухер// *Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях*

промышленности: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. – 2016. – С. 392-396.

88. Drioli, E. Membrane distillation: Recent developments and perspectives/E. Drioli, A. Ali, F. Macedonio// *Desalination*. - 2015. – Vol. 356. – P. 56-84.

89. Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications/ L.M. Camacho, L. Dumez, J. Zhang et al.// *Water*. – 2013. - №5 (1). – P. 94-196.

90. Краснова, Т.А. Опыт использования электродиализа для переработки сточных вод органических производств/ Т.А. Краснова// *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 419-427.

91. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis/ T. Benvenuti. R.S. Krapf, M.A.S. Rodrigues et al.// *Separation and purification technology*. – 2014. – Vol. 129. – P. 106-112.

92. Silva, V. Industrial wastewater desalination using electro dialysis: evaluation and plant design/ V. Silva, E. Poiesz, P. van der Heijden// *Journal of applied electrochemistry*. – 2013. – Vol. 43. - № 11. – P. 1057-1067.

93. Харина, А.Ю. Деминерализация раствора фенилаланина электромембранными методами/ А.Ю. Харина, С.Я. Елисеев// *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. – Т. 19. - № 1. – С. 126-132.

94. Alvarado, L. Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications/ L. Alvarado, A. Chen// *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 132. – P. 583-597.

95. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment – A short review/ Ö. Arar, Ü. Yüksel, N. Kabay, M. Yüksel// *Desalination*. – 2014. – Vol. 342. – P. 16-22.

96. Ярославцев, А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение/ А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко// Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. - №3-4. – С. 33-53.

97. Shao, Z.G. Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells/ Z.G. Shao, P. Joghea, I.M. Hsing // Journal of Membrane Science. - 2004. - Vol. 229. - № 1-2. - P. 43-51.

98. Yaroslavtsev, A.B. Modification of solid state proton conductors/ A.B. Yaroslavtsev// Solid State Ionics. – 2005. - Vol. 176. - P. 2935-2940.

99. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами/Е.Ю. Воропаева, Е.А. Сангинов, В.И. Волков и др.// Журнал неорганической химии. – 2008. - Т.53. - №10. – С. 1643-1649.

100. Ионный перенос в катионообменных мембранах МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония/А.С. Шалимов, С.А. Новикова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2006. - Т. 51. - №5. – С.767-772.

101. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония/ А.С. Шалимов, А.И. Перепелкина, И.А. Стенина и др.// Журнал неорганической химии. – 2009. - Т.53. - №3. – С. 403-408.

102. Воропаева, Е.Ю. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния/ Е.Ю. Воропаева, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев/ Журнал неорганической химии. – 2008. - Т.53. - №10. – С. 1637-1642.

103. Полимерные нанокомпозиты. Структура. Свойства. Обзор / Ю.А. Соколова, С.М. Шубанов, А.Б. Кандырин, Е.В. Калугина// Пластические массы. - 2009. - №3. - С. 18-24.

104. Симонов-Емельянов, И.Д. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов/ И.Д. Симонов-

Емельянов, Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов // Пластические массы. - 2012 . - № 6. - С. 7-13.

105. Kulagin, V.A. Current trends of membrane technology development/ V.A. Kulagin, O.A. Ivchenko, L.V. Kulagina// Journal of Siberian Federal University. Engineering and technologies. – 2017. - №10 (1). – P. 24-35.

106. Wu, H. Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbon nanotubes/polymer composite/H. Wu, B. Tang, P. Wu// Journal of Membrane Science. - 2010. - Vol. 362. – P. 374–383.

107. Evaluation of cellulose acetate membrane with carbon nanotubes additives/L.A. Nezam El-Dein, A. El-Gendi, N. Ismail et al.// Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2015. - Vol. 26. – P. 259–264.

108. Kim, E.S. An in-situ integrated system of carbon nanotubes nanocomposite membrane for oils and process-affected water treatment/E.S. Kim, Y. Liu, M. Gamal El-Din// Journal of Membrane Science. - 2013. - Vol. 429. – P. 418–427.

109. Bae, T.H. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration/T.H. Bae, T.M. Tak// Journal of Membrane Science. - 2005. - Vol. 249. – P. 1–8.

110. Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica-PVP nanocomposite/M. Sun, Y. Su, C. Mu, Z. Jiang// Industrial and Engineering Chemistry Research. - 2010. - Vol. 49. – P. 790–796.

111. Application of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research/L. Yan, S. Hong, M.L. Li, Y.S. Li// Separation and Purification Technology. - 2009. - Vol. 66. – P. 347–352.

112. Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water/P. Daraei, S.S. Madaeni, N. Ghaemi et al.// Journal of Membrane Science. - 2012. - Vol. 415–416. – P. 250–259.

113. Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles/R. Jamshidi Gohari, E. Halakoo, N.A.M. Nazri et al.// *Desalination*. - 2014. - Vol. 335. – P. 87–95.

114. Fabrication of polysulfone/ZnO membrane: Influence of ZnO nanoparticles on membrane characteristics/M. Alhoshan, J. Alam, L.A. Dass, N. Al-Homaidi// *Advances in Polymer Technology*. - 2013. - Vol. 32. - №4. – P. 21369.

115. Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties/J. Huang, K. Zhang, K. Wang et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2012. - Vol. 423–424. – P. 362–370.

116. Effect of nanoclay on properties of porous PVDF membranes/H.Y. Hwang, D.J. Kim, H.J. Kim et al.// *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. - 2011. - Vol. 21. – P. 141–147.

117. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties/Q.Y. Peng, P.H. Cong, X.J. Liu et al.// *Wear*. - 2009. - Vol. 266. – P. 713–720.

118. Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment/C.Y. Lai, A. Groth, S. Gray, M. Duke// *Journal of Membrane Science*. - 2014. - Vol. 449. – P. 146–157.

119. Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes/O. Monticelli, A. Bottino, I. Scandale et al.// *Journal of Applied Polymer Science*. - 2007. - Vol. 103. – P. 3637–3644.

120. Preparation and characterization of polysulfone/ $\beta$ -cyclodextrin polyurethane composite nanofiltration membranes/F.V. Adams, E.N. Nxumalo, R.W.M. Krause et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2012. - Vol. 405–406. – P. 291–299.

121. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers/Z. Fan, Z. Wang, N. Sun et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2008. - Vol. 320. – P. 363–371.

122. Bulk synthesis, optimization and characterization of highly dispersible polypyrrole nanoparticles toward protein separation using nanocomposite membranes/Y. Liao, X. Wang, W. Qian et al.// *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2012. – Vol. 386. - №1. – P. 148–157.

123. Tetala, K.K.R. Mixed matrix membranes for efficient adsorption of copper ions from aqueous solutions /K.K.R. Tetala, D.F. Stamatialis// *Separation and Purification Technology*. - 2013. - Vol. 104. – P. 214–220.

124. A study into the effect of POSS nanoparticles on cellulose acetate membranes/C.H. Worthley, K.T. Constantopoulos, M. Ginic-Markovic et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2013. - Vol. 431. – P. 62–71.

125. Boas, U. Dendrimers in drug research/U. Boas, P.M. Heegaard// *Chemical Society Reviews*. - 2004. - Vol. 33. – P. 43–63.

126. Vogtle, F. Dendrimer Chemistry: Concepts, Syntheses, Properties, Applications/F. Vogtle, G. Richardt, N. Werner. - Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009. – 354p.

127. Rether, A. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers/A. Rether, M. Schuster// *Reactive and Functional Polymers*. - 2003. - Vol. 57. - №1. – P. 13–21.

128. Remediation of Cu(II), Ni(II), and Cr(III) ions from simulated wastewater by dendrimer/titania composites/M.A. Barakat, M.H. Ramadan, M.A. Alghamadi et al.// *Journal of Environmental Management*. - 2013. - Vol. 117. – P. 50–57.

129. Characterization of an engineered cellulose based membrane by thiol dendrimer for heavy metals removal Manuel Algarra/A.M.I. Vazquez, B. Alonso, C.M. Casado et al.// *The Chemical Engineering Journal*. - 2014. - Vol. 253. – P. 472–477.

130. Husain, S. Macrovoids in hybrid organic/inorganic hollow fiber membranes /S. Husain, W.J. Koros// *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2009. - Vol. 48. – P. 2372–2379.

131. Fouling mitigation in humic acid ultrafiltration using polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane/M.U.M. Junaidi, C.P. Leo, S.N.M. Kamal, A.L. Ahmad// *Water Science and Technology*. - 2013. - Vol. 67. - №9. – P. 2102–2109.

132. The potential of SAPO-44 zeolite filler in fouling mitigation of polysulfone ultrafiltration membrane/C.P. Leo, N.H. Ahmad Kamil, M.U.M. Junaidi et al.// *Separation and Purification Technology*. - 2013. - Vol. 103. – P. 84–91.

133. Breaking through tradeoff of Polysulfone ultrafiltration membranes by zeolite 4A/F. Liu, B.R. Ma, D. Zhou et al.// *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2014. - Vol. 186. – P. 113–120.

134. Ciobanu, G. Preparation and characterization of polymer-zeolite nanocomposite membranes/ G. Ciobanu, G. Carja, O. Ciobanu// *Materials Science and Engineering: C*. - 2007. - Vol. 27. - №5-8. – P. 1138–1140.

135. Preparation and characterization of NaY/PVDF hybrid ultrafiltration membranes containing silver ions as antibacterial materials/C. Liao, P. Yu, J. Zhao et al.// *Desalination*. - 2011. - Vol. 272. – P. 59–65.

136. Sotiriou, G.A. Antibacterial activity of nanosil versions and particles /G.A. Sotiriou, S.E. Pratsinis// *Environmental Science and Technology*. - 2010. - Vol. 44. – P. 5649–5654.

137. Environmental transformations of silver nano particles: Impact on stability and toxicity/C. Levard, E.M. Hotze, G.V. Lowry, G.E. Brown// *Environmental Science and Technology*. - 2012. - Vol. 466. – P. 900–914.

138. The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes/D.Y. Koseoglu-Imer, B. Kose, M. Altinbas, I. Koyuncu// *Journal of Membrane Science*. - 2013. - Vol. 428. – P. 620–628.

139. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal/K. Zodrow, L. Brunet, S. Mahendra et al.// *Water Research*. - 2009. - Vol. 43. – P. 715–723.

140. Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties/I. Sawada, R. Fachrul, T. Ito et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2012. - Vol. 387–388. – P. 1–6.

141. Basri, H. Polyethersulfone (PES)-silvercomposite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity/ H. Basri, A.F. Ismail, M. Aziz// *Desalination*. - 2011. - Vol. 273. – P. 72–80.

142. Silver-filled polyethersulfone membranes for antibacterial applications—Effect of PVP and TAP addition on silver dispersion/H. Basri, A.F. Ismail, M. Aziz et al.// *Desalination*. - 2010. - Vol. 261. – P. 264–271.

143. Attachment of silver nano particles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling/ J. Yin, Y. Yang, Z. Hu, B. Deng// *Journal of Membrane Science*. - 2013. - Vol. 441. – P. 73–82.

144. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: Characterization, nanofiltration, antifouling properties/S.Y. Lee, H.J. Kim, R. Patel et al.// *Polymers for Advanced Technologies*. - 2007. - Vol. 18. - №7. – P. 562–568.

145. Preparation and characterization of chitosan-silver nanocomposite films and the antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*/A. Regiel, S. Irusta, A. Kyziol et al.// *Nanotechnology*. - 2013. - Vol. 24. - №1. – P. 015101-027101.

146. Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: Effect of casting composition/A. Alpatova, E. Sikkim, X. Sun et al.// *Journal of Membrane Science*. - 2013. – Vol. 444. – P. 449–460.

147. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides/ T. Szabo, E. Tombácz, E. Illés, I. Dékány// *Carbon*. - 2006. - Vol. 44. – P. 537–545.

148. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides/ T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo et al.// *Chemistry of Materials*. - 2006. – Vol. 18. – P. 2740–2749.

149. Ganesh, B.M. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane/B.M. Ganesh, A.M. Isloor, A.F. Ismail// *Desalination*. - 2013. – Vol. 313. – P. 199–207.

150. Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes/ C. Zhao, X. Xu, J. Chen, F. Yang// *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2013. - № 1. – P. 349–354.

151. Novel antibiofouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes/ V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian et al.// *Separation and Purification Technology*. - 2012. – Vol. 90. – P. 69–82.

152. Role of initially formed cake layers on limiting membrane fouling in membrane bioreactors/ B. Wu, T. Kitade, T.H. Chong et al.// *Bioresource Technology*. - 2012. – Vol. 118. – P. 589–593.

153. Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor/ F. Meng, H. Zhang, F. Yang, L. Liu// *Environmental Science and Technology*. - 2007. – Vol. 41. – P. 4065–4070.

154. Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor (MBR) system/C. Zhao, X. Xu, J. Chena et al.// *Desalination*. - 2014. – Vol. 340. – P. 59–66.

155. Polymer nanocomposites with graphene based hierarchical fillers as materials for multifunctional water treatment membranes/C.A. Crock, A.R. Rogensues, W. Shan, V.V. Tarabara// *Water Research*. - 2013. – Vol. 47. - №12. – P. 3984–3996.

156. Wu, H. Development of novel SiO<sub>2</sub> -GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance/ H. Wu, B. Tang, P. Wu// *Journal of Membrane Science*. - 2014. - Vol. 451. – P. 94–102.

157. Graphene oxide and titania hybrid Nafion membranes for efficient removal of methyl orange dye from water/ S. Filice, D. D'Angelo, S. Libertino et al.// Carbon. - 2015. - №8. – P. 489–499.

158. Кондратюк, Е.В. Совершенствование методов водоподготовки и очистки загрязненных вод на предприятиях машиностроения и теплоэнергетики с использованием модифицированных природных материалов: автореф. дис. .... канд. техн. наук :03.00.16/ Кондратюк Евгений Васильевич. – Барнаул, 2008. – 20 с.

159. Васильев, А.В. Очистка газовых выбросов нефтехимического производства с использованием активного ила/ А.В. Васильев, Ю.П. Терещенко// Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2016. - №2. – С. 7-10.

160. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристики ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных рН/ Е.Ю. Сафронова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина и др.// Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7. - № 2. – С. 110-116.

161. Шельдешов, Н.В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране/ Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, Н.В. Алпатова// Научный журнал КубГАУ. – 2015. - №114. – С. 275-287.

162. Органо-неорганический ионит, содержащий гидрофосфат циркония, для извлечения соединений урана (VI) из водных растворов/ Ю.С. Дзязько, Н.А. Перлова, О.В. Перлова и др.// Химия, физика и технология поверхности. – 2016. – Т. 7. - № 2. – С. 119-132.

163. Оценка селективности композитных ионообменных мембран с использованием расширенной трехпроводной модели проводимости/ О.А. Демина, С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, Е.В. Назырова// Электрохимия. - 2016. – Т. 52. - № 4. – С. 339-346.

164. Электрохимические характеристики катионообменных мембран, модифицированных пленкой Nafion и углеродными нанотрубками/ Н.А. Мельник, Е.Д. Белашова, Н.Д. Письменная и др.// Наука Кубани. – 2011. - №3. – С. 17-22.

165. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers/A. Drenkova-Tehtan, K. Mandel, A. Paulus et al.// Water research. – 2013. – Vol. 47. – P. 5670-5677.

166. Silbernagel, R. Zirconium (IV) Phosphonate-Phosphates as Efficient ion-exchange materials/ R. Silbernagel, C. H. Martin, A. Clearfield// Inorganic Chemistry. – 2015. – № 55(4). – P. 1651-1656.

167. Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidized-bed adsorption studies/ M. Kalaruban, P. Loganathan, W.G. Shim et al.// Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 158. – P. 62-70.

168. Бычкова, Е.В. Смачивание в композиционных материалах: метод. указания /Е.В. Бычкова, Ю.А. Кадыкова, Н.Л. Лёвкина. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2005. -19 с.

169. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500 / Ю.В. Мощенский // ПТЭ. - 2003. - №6. - С. 143-144.

170. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полушин и др. - М.: Техносфера, 2009. - 208 с.

171. Новейшие методы исследования полимеров / под ред. Б. Ки; пер. с англ. под ред. В.А. Каргина, Н.А. Плате. - М.: Мир, 1966. -572 с.

172. Larchet, C. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterization / C. Larchet, L. Dammak, V. Nikonenko // New Journal of Chemistry. –2004. - Vol. 28 (10). - P.1260-1267.

173. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения / Ю.М. Вольфович, В.С. Багоцкий, В.Е. Сосенкин, Е.И. Школьников // *Электрохимия*. - 1980. -Т. 16. - №11. -С. 1620-1652.

174. Володина, Е.И. Исследование переноса ионов слабых электролитов через ионообменные мембраны при электродиализе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05: защищена 26.12.03: утв. 09.04.04 / Володина Елена Ивановна. – Краснодар, 2003. - 187 с.

175. Kardash, M.M. Cation-exchange membranes «Polikon». Structure, properties, application/ M.M. Kardash, D.V. Ainetdinov, G.V. Aleksandrov// *Ion transport in organic and inorganic membranes: materials Proceedings International Conference*. – Krasnodar, 2012. – P. 90-91.

176. Кардаш, М.М. 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.

177. Кардаш, М.М. 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.

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

179. Кардаш, М.М. 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.

180. 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.

181. Соложенкин, П.М. Создание и прогнозирование свойств эффективных, малотоксичных флотационных реагентов на основе квантово-механических представлений с целью комплексного извлечения цветных и благородных металлов/ П.М. Соложенкин. - М.: ВИНТИ, 2013. - 120 с.

182. Конформационный аспект и особенности поликонденсационного наполнения в материале «Поликон К»/М.М. Кардаш, Д.В. Терин, И.А. Тюрин, Д.В. Айнетдинов//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.

183. Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson Equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A-K. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko// Journal of Physical Chemistry. - 2007. - Vol. 111. - P. 14208-14222.

184. Patiny, L. ChemCalc: A building block for tomorrow's chemical infrastructure/ L. Patiny, A. Borel //J. Chem. Inf. Model. - 2013. - № 53(5). - P. 1223–1228.

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

186. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами/ А. Завьялов, Т. Брусенцева, Л. Викулина и др.//Наноиндустрия. – 2013. – Т.39. - №1. – С. 32-37.

187. Использование металлических частиц различной дисперсности в эластомерных композитах/И.А. Новаков, В.Ф. Каблов, И.П. Петрюк, А.Е. Михайлюк//Известия ВГТУ. – 2010. – Т.7. - №2(62). – С. 90-96.

188. 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.

## **Приложения**

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## Описание технологического процесса

В смеситель 4 из загрузочного бункера 1 через объемный дозатор 17 загружается концентрированная  $H_2SO_4$ , а затем при работающей мешалке из бункера 2 через объемный дозатор 18 поступает фенол (предварительно нагретый до  $T=60^{\circ}C$ ). Раствор серной кислоты с фенолом перемешивают 0,5÷0,7 часа, смеситель оснащен рубашкой темперирования для поддержания  $T=25\div30^{\circ}C$ . Полученная смесь в течение 2,5-3 часов перемешивается при  $T=85\div90^{\circ}C$  в реакторах смешения 5 и 6.

Из бункера 3 через дозатор 20 формалин попадает в реактор смешения 7, куда затем через дозатор 21 при работающей мешалке подается парафенолсульфо кислота. Процесс перемешивания протекает в течение 0,5÷1 часа, при постоянном охлаждении, температура реакционной смеси не более  $40\div45^{\circ}C$ . В качестве хладагента используется вода.

Далее полученный пропиточный состав самотеком подается в пропиточную ванну 9, с рулона 8 с помощью тянущих вальцов, поступает ткань для пропитки. Тянущие вальцы служат для подачи ткани. Избыток пропиточного состава удаляется с помощью отжимных вальцов 10.

Пропитанное волокно поступает в термошкаф 11 для синтеза. Температура процесса  $T=45^{\circ}C$ , время  $\tau=30$  мин.

После этого волокно поступает на прессующие вальцы 12. Температура нагрева и давление увеличиваются по зонам отверждения.

Далее отвержденная ткань идет на резак 13, после чего - в сушильный шкаф 14, далее происходят отмывка от избытков серной кислоты в шкафу 15 и сушка в термокамере 16 и после этого готовая продукция поступает на склад.



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Описание технологического процесса

В смеситель 4 из загрузочного бункера 1 через объемный дозатор загружается концентрированная  $H_2SO_4$ , а затем при работающей мешалке из бункера 2 через жидкостный расходомер поступает фенол (предварительно нагретый до  $T=60^{\circ}C$ ). Раствор серной кислоты с фенолом перемешивают  $0,5\div 0,7$  часа, смеситель оснащен рубашкой темперирования для поддержания  $T=25\div 30^{\circ}C$ . Полученная смесь в течение 3 часов перемешивается при  $T=85\div 90^{\circ}C$ .

Полученная парафенолсульфо кислота подается в реактор 5, куда затем при работающей мешалке через жидкостный расходомер из бункера 3 подается формалин. Процесс перемешивания протекает в течение  $0,5\div 1$  часа, при постоянном охлаждении, температура реакционной смеси не более  $40\div 45^{\circ}C$ . В качестве хладагента используется вода.

Получившуюся конденсированную массу подают в смеситель 6, куда из бункера 17 через весовой дозатор подают нанодисперсные оксиды металлов. Далее полученный пропиточный состав самотеком подается в пропиточную ванну 10, с рулона 8 с помощью тянущих вальцов 9 поступает волокнистый холст для пропитки. Тянущие вальцы служат для подачи холста. Избыток пропиточного состава удаляется с помощью отжимных вальцов 11.

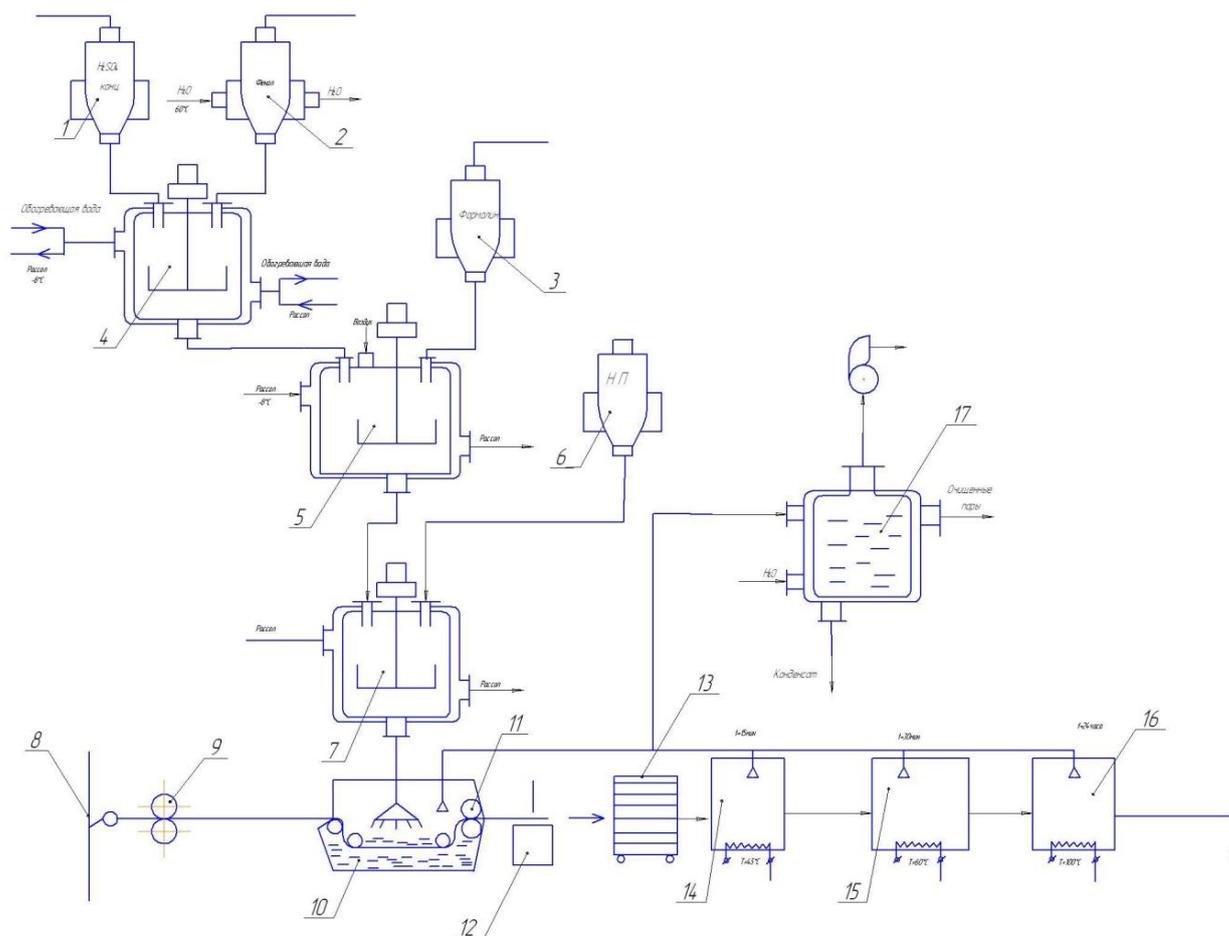
Пропитанное волокно поступает на резальный станок 12, где его режут на заготовки нужных размеров.

Нарезанные заготовки укладываются на специально оборудованные автокары 13, которые при помощи ленточного конвейера поступают в термокамеру 14 для синтеза. Температура процесса  $T=45^{\circ}C$ , время  $\tau=15$  мин. Это время необходимо для образования на поверхности и в структуре волокнистого наполнителя олигомеров линейного строения из исходного мономера.

Из термокамеры 14 по окончании синтеза автокара поступает в термокамеру 15 для сушки, температура  $T=60^{\circ}C$ , время  $\tau=30$  мин.

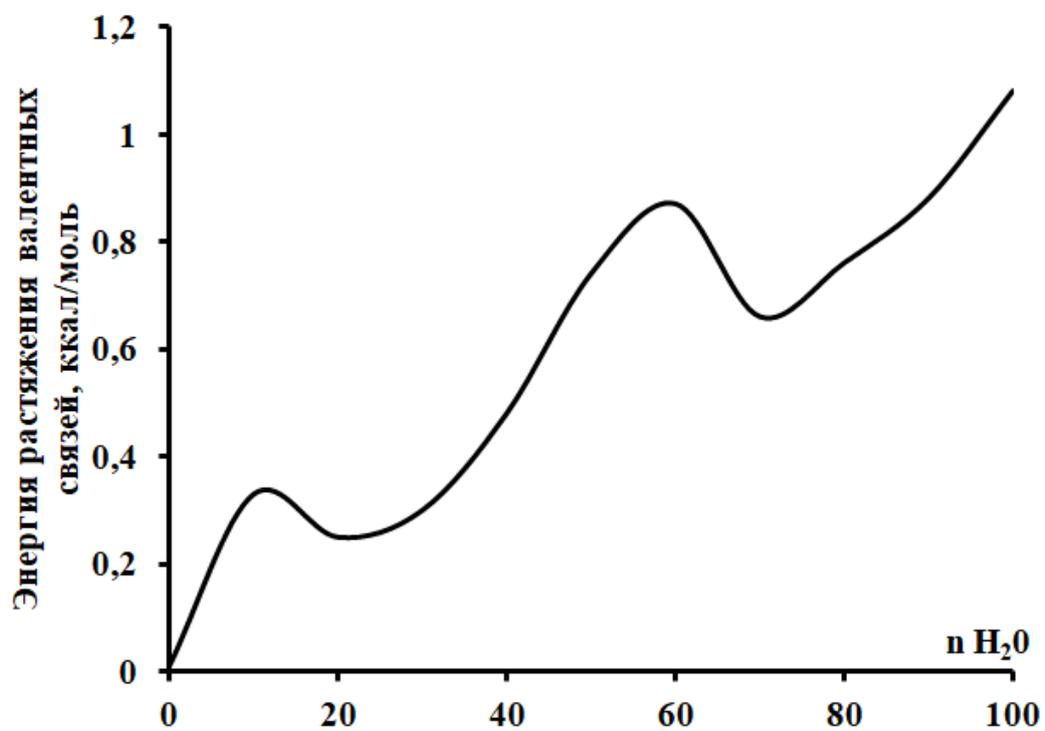
Далее автокара поступает в термокамеру 16 на дополимеризацию, температура  $T=100^{\circ}\text{C}$ , время отверждения  $\tau=24$  часа.

Полученный продукт отправляется на дополнительную механическую обработку и в дальнейшем - на склад готовой продукции. Выделяющиеся в ходе процесса вредные вещества поступают на стадию очистки в адсорбер 7.

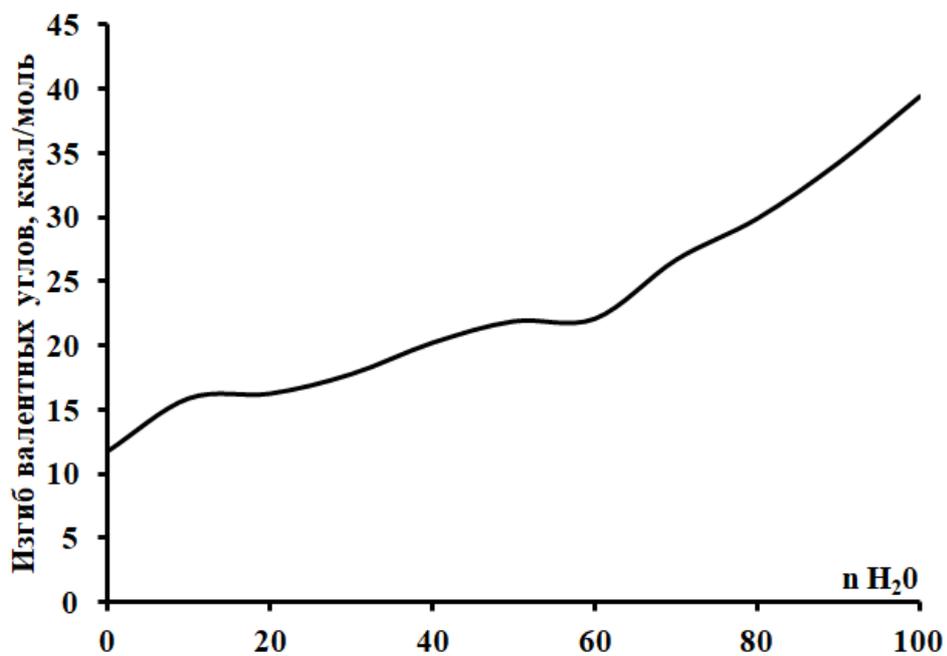


## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

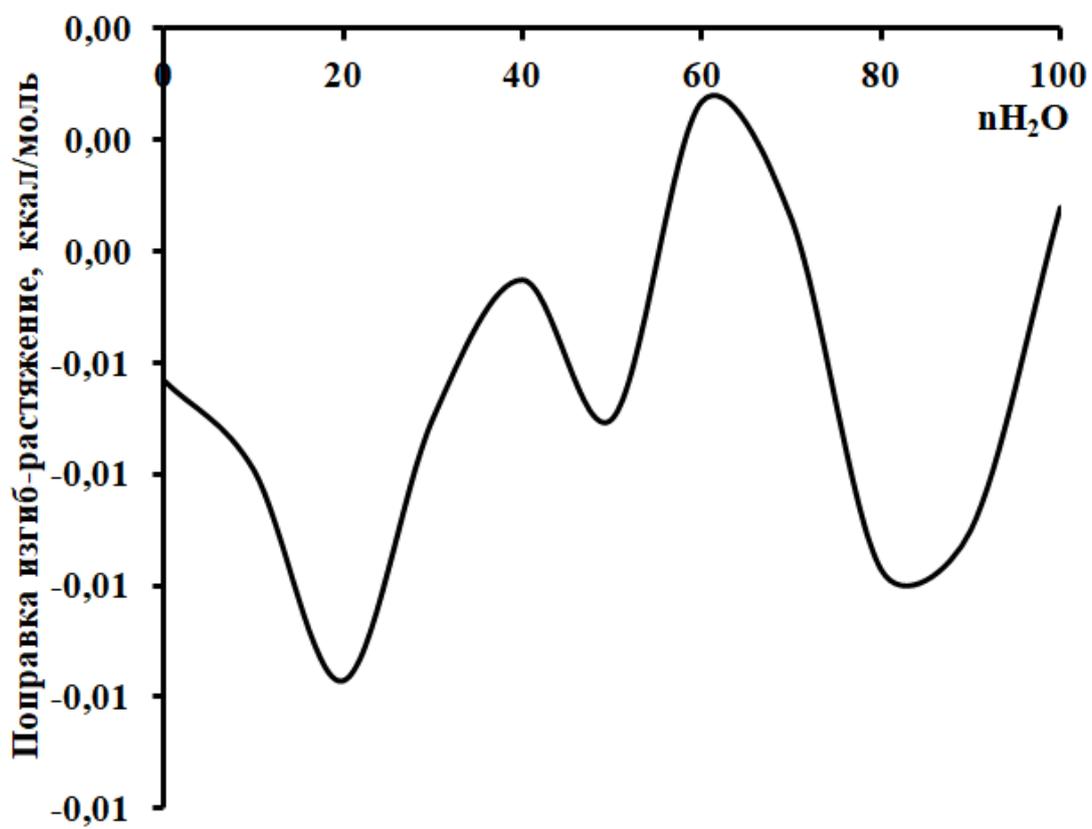
Изменение конформационных параметров



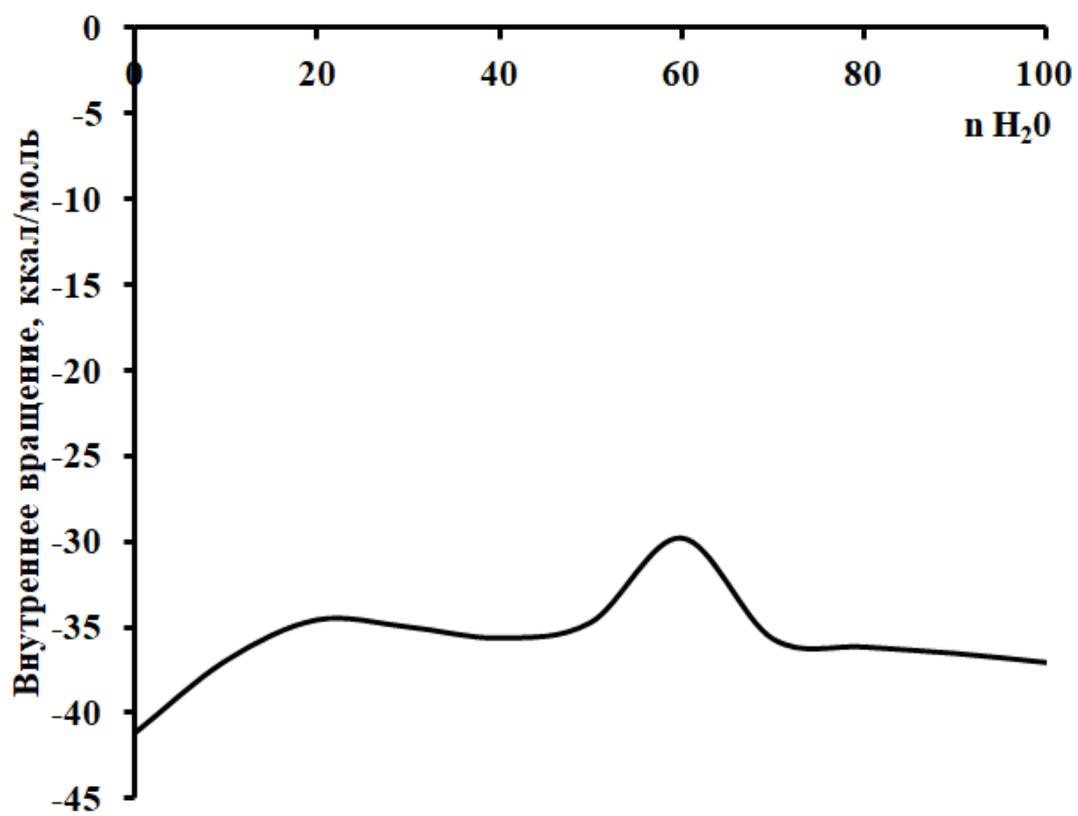
1



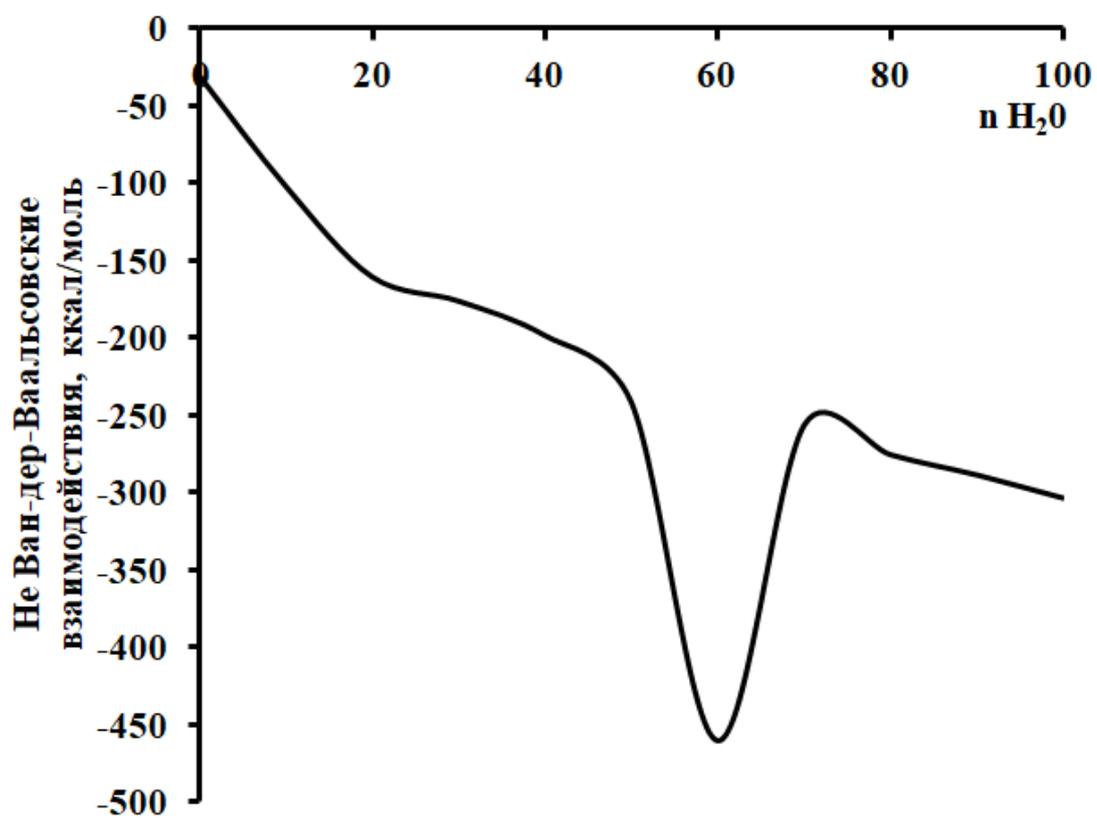
2



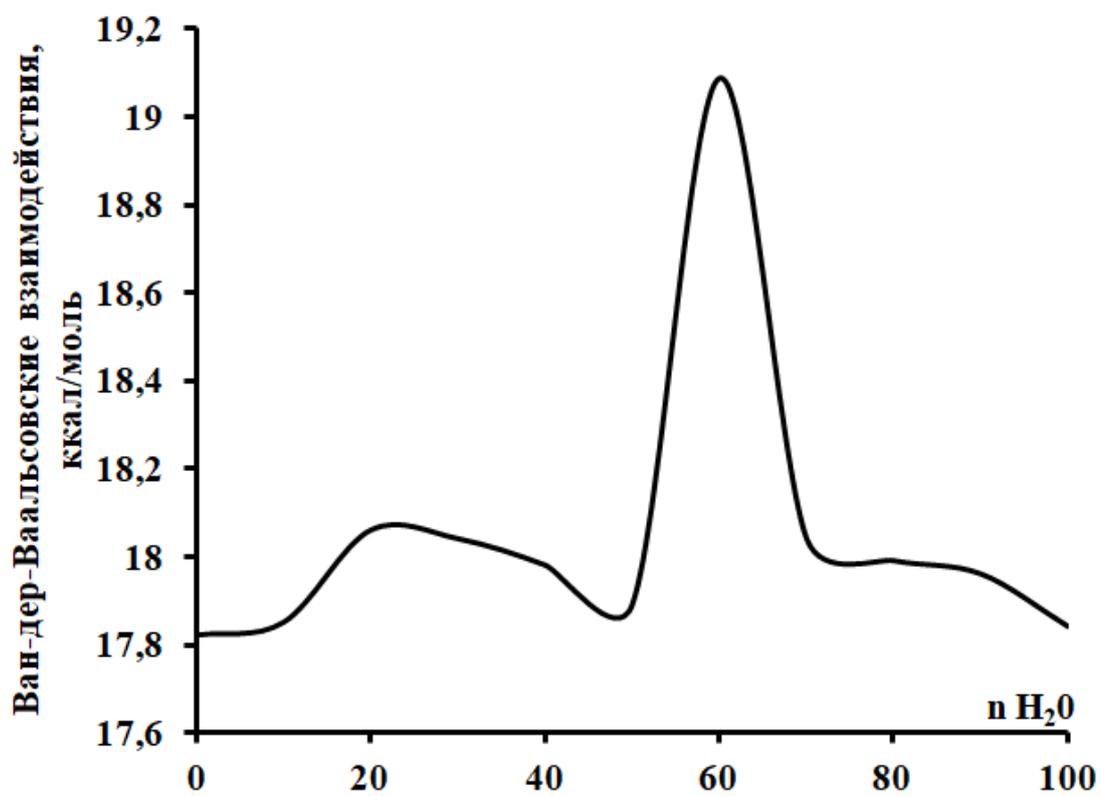
3



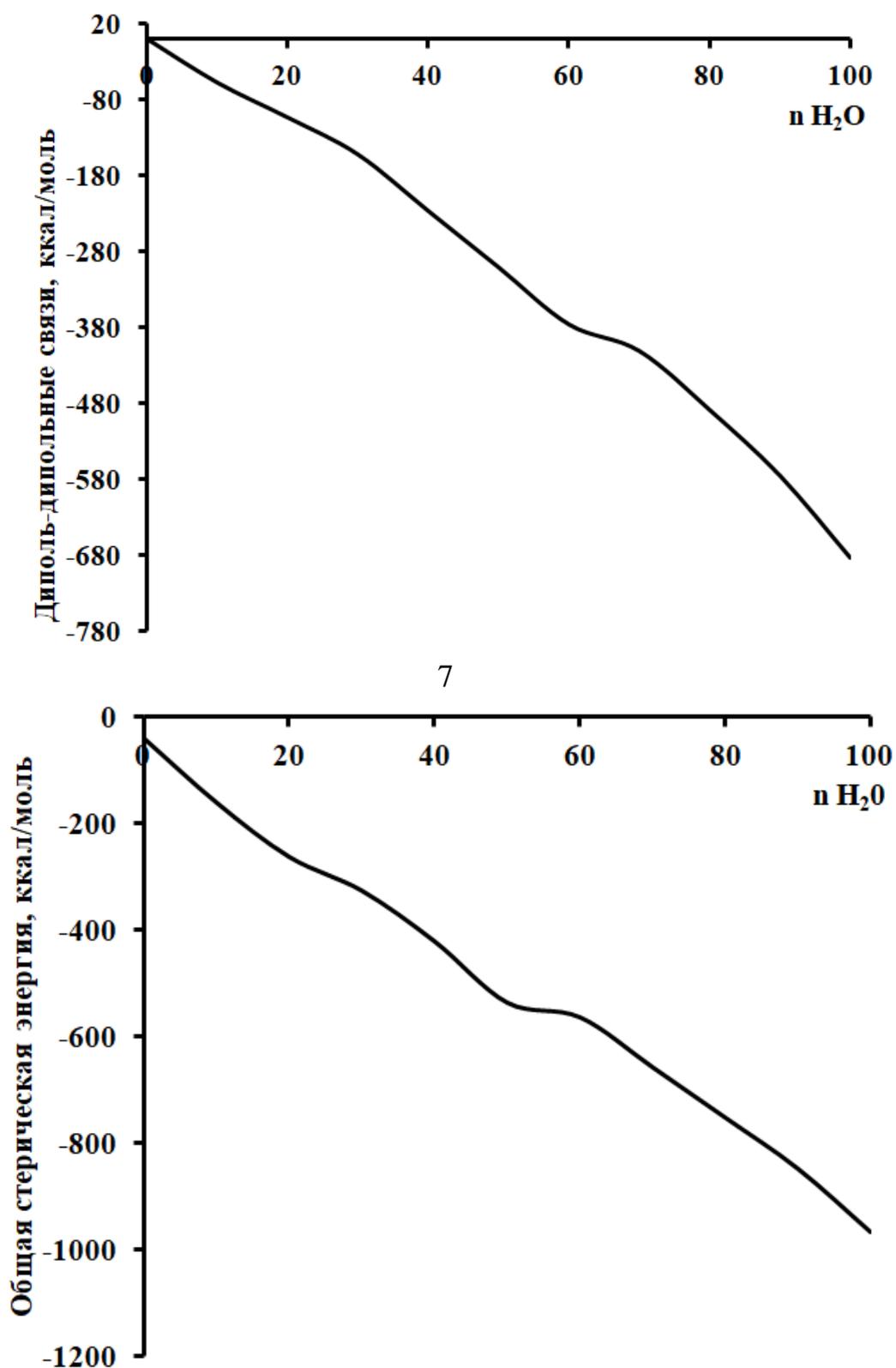
4



5



6

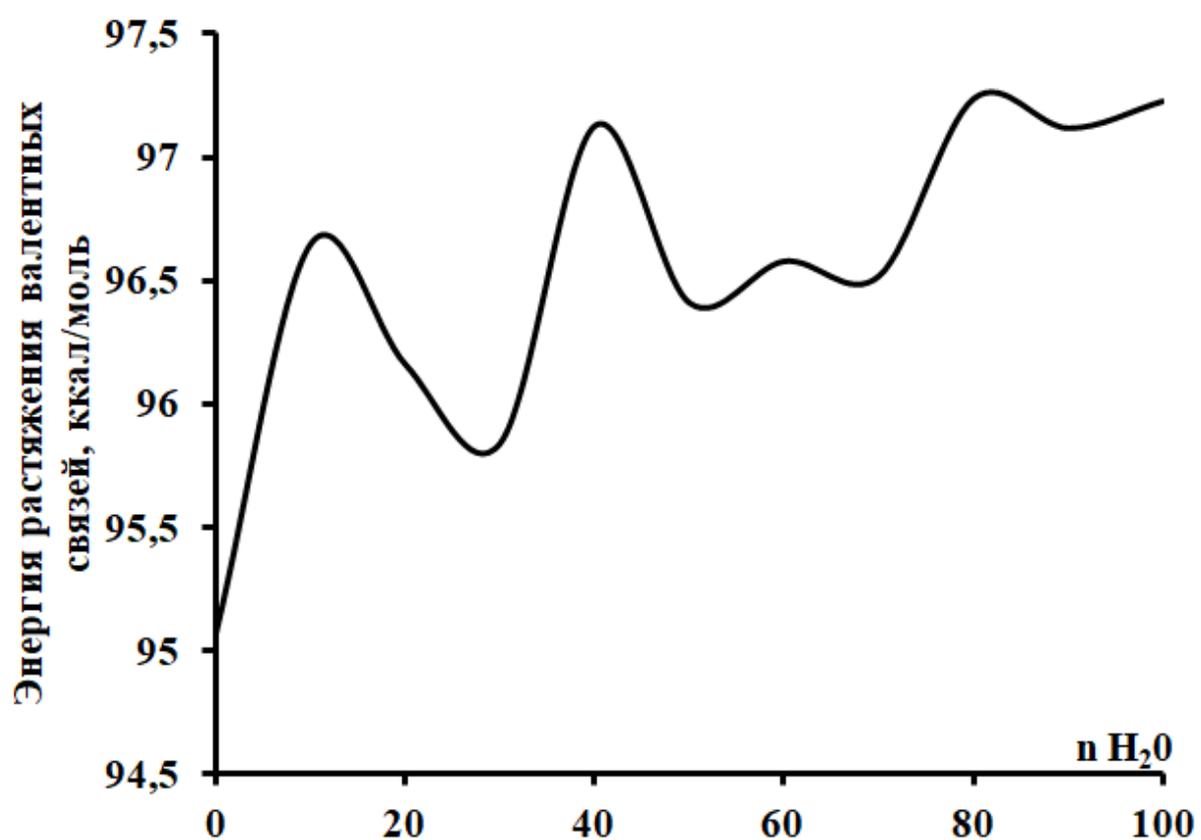


8

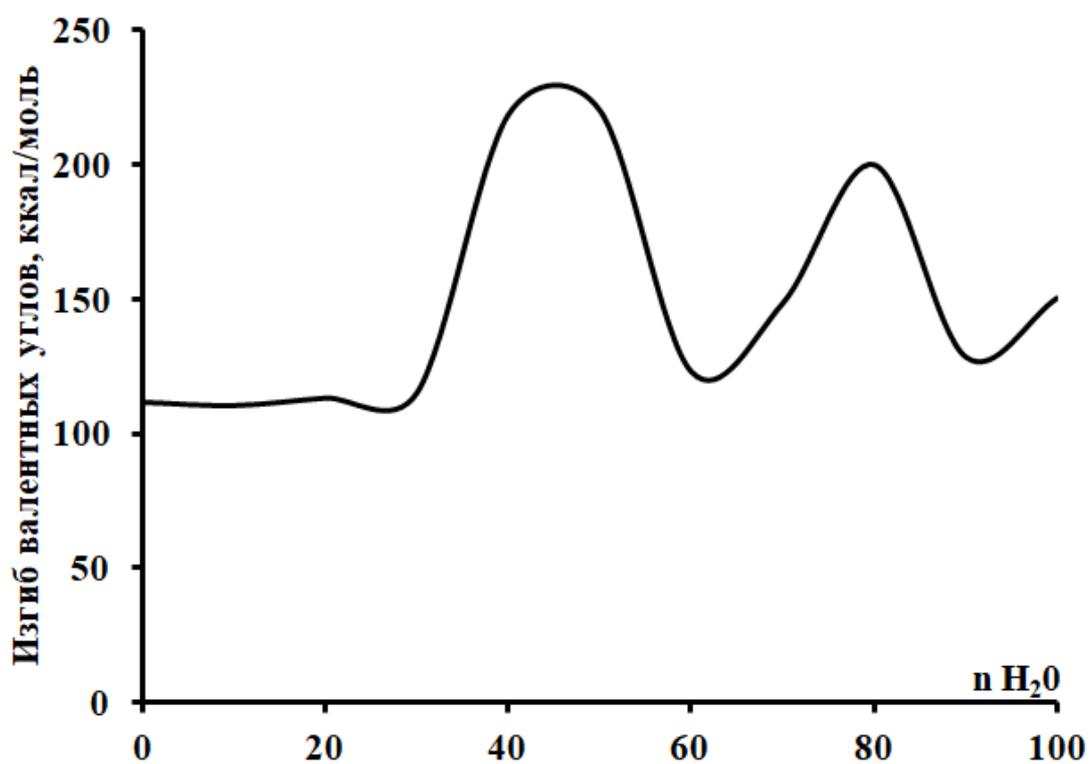
Рисунок 3.17 - Зависимости параметров от величины водного кластера:

- 1 - энергия растяжения валентных связей; 2 - изгиб валентных углов;  
 3 - поправка изгиб-растяжение; 4 - внутреннее вращение; 5 - не Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия; 6 - Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия; 7 - диполь-дипольные связи;  
 8 - общая стерическая энергия

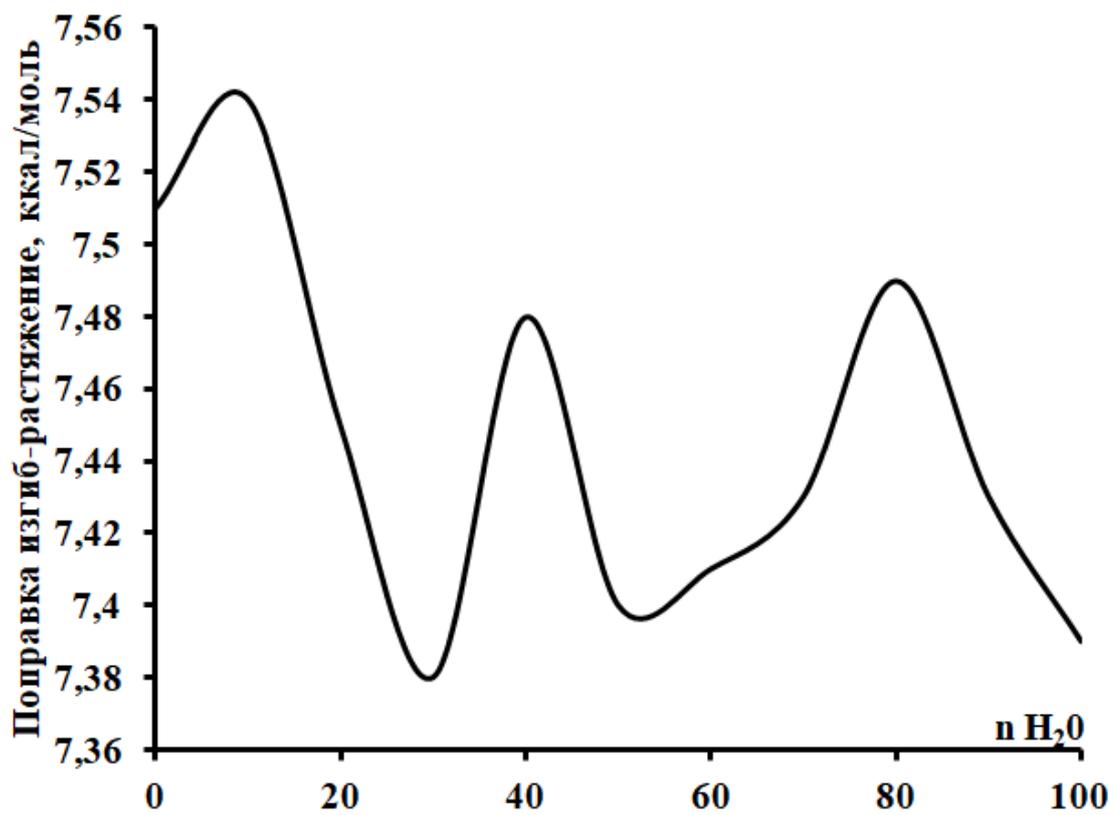
Продолжение приложения 3



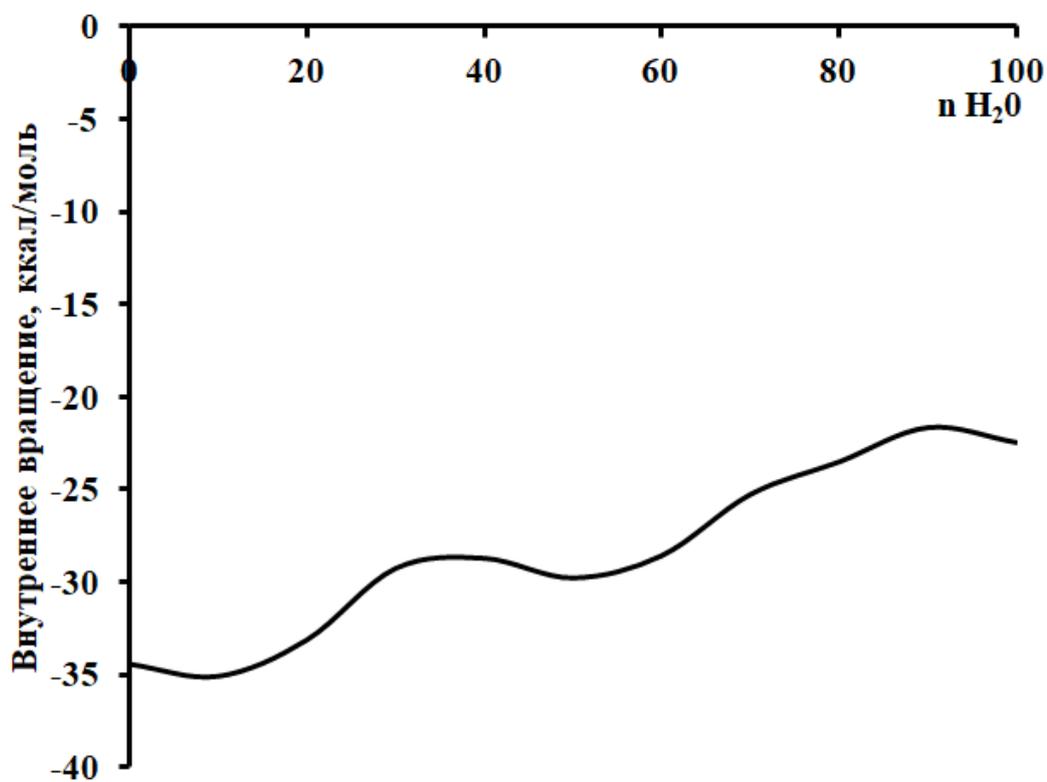
1



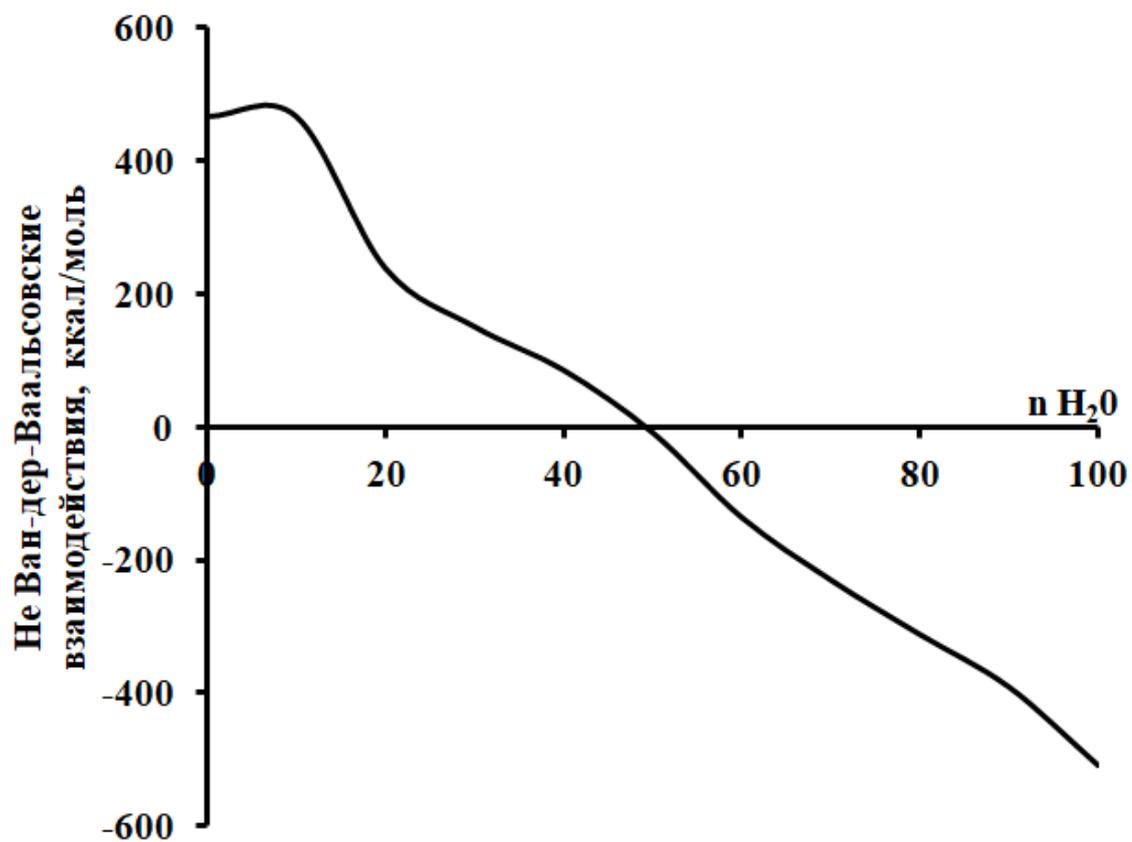
2



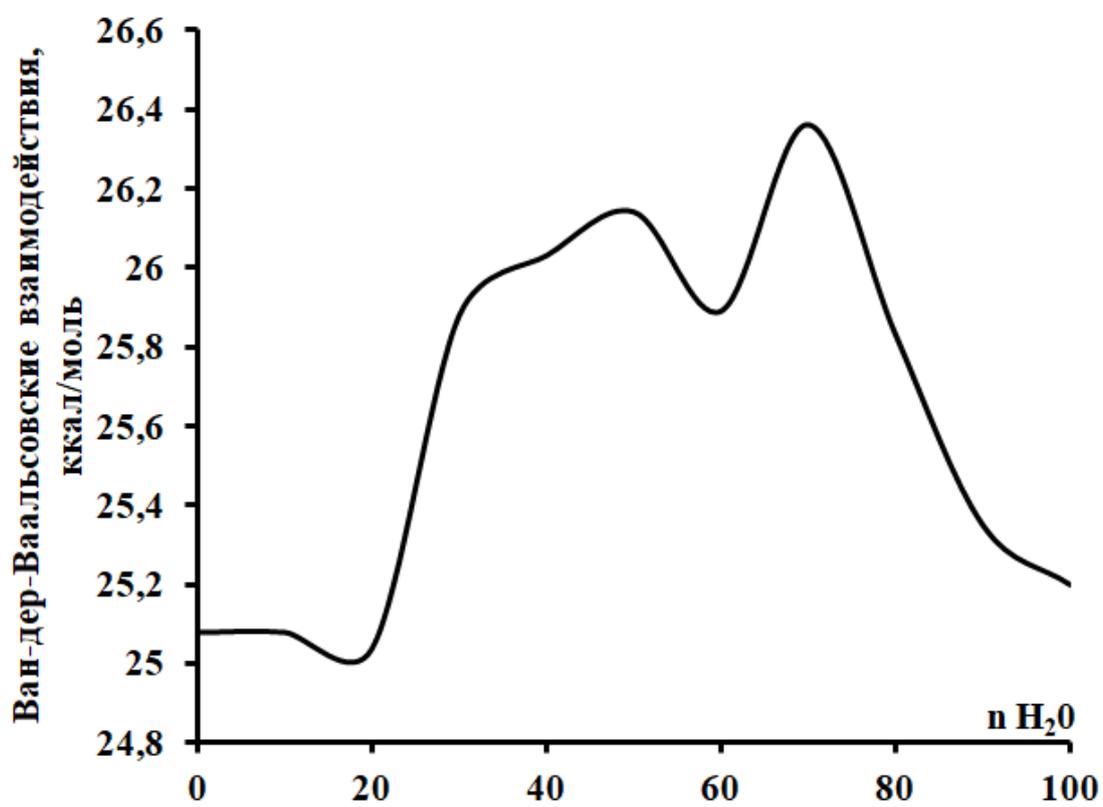
3



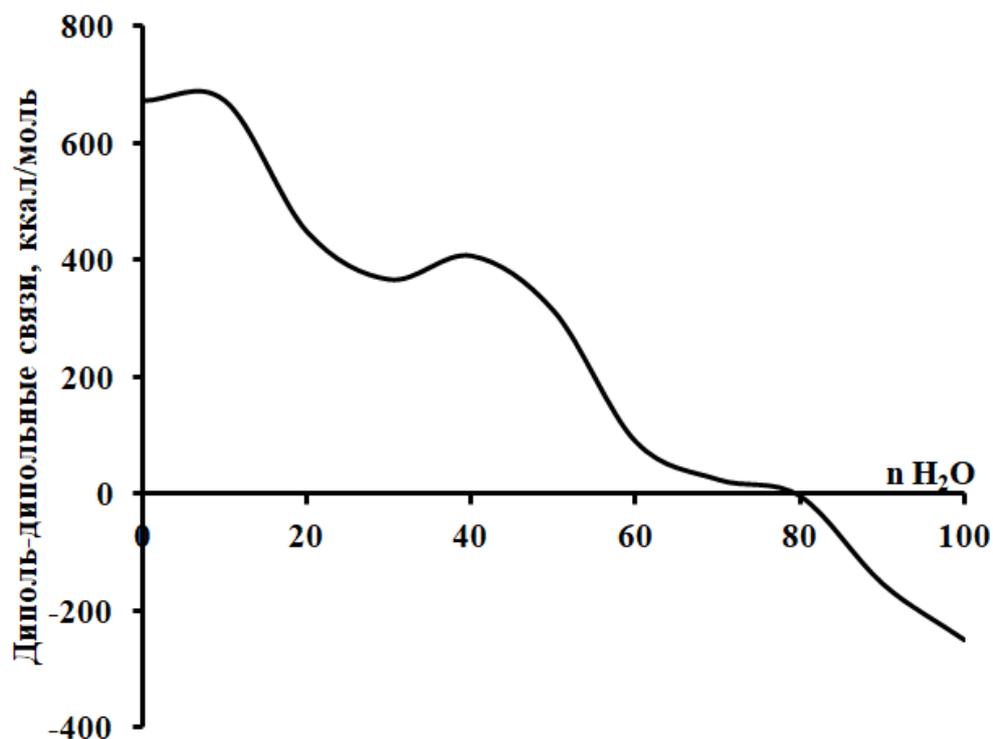
4



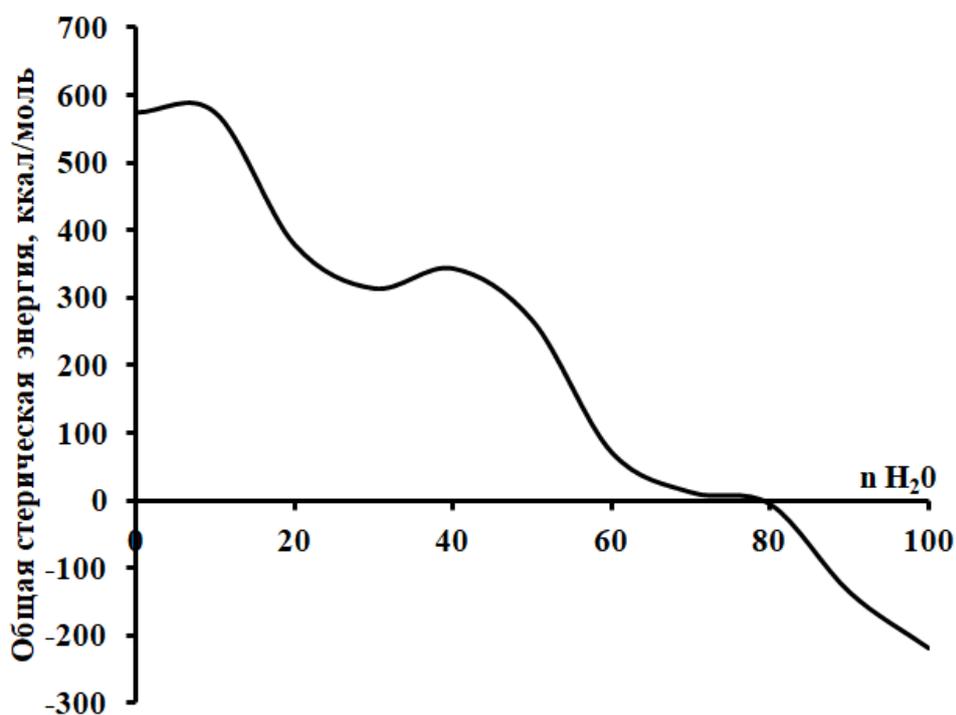
5



6



7



8

Рисунок 3.18 - Зависимости параметров от величины водного кластера:

- 1 - энергия растяжения валентных связей; 2 - изгиб валентных углов;  
 3 - поправка изгиб-растяжение; 4 - внутреннее вращение; 5 - не Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия; 6 - Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия; 7 – диполь-дипольные связи;  
 8 - общая стерическая энергия

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

УТВЕРЖДАЮ



Директор по производству

/А.В. Смирнов/

« 22 » августа 20 18 г

АКТ

В плане проведения мероприятий по защите окружающей среды проведены испытания нано-полимерных катионообменных волокнистых материалов марки «Поликон К».

Проведены ресурсные испытания материалов, разработанных на кафедре «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.

По результатам эксперимента установлено:

1. Полимерные нанокпозиционные материалы «Поликон К» обладают высокими сорбционными характеристиками;
2. Подтверждена эффективность применения нанокпозиционных катионообменных волокнистых материалов для водоподготовки и очистки стоков с широким спектром загрязняющих веществ;
3. Показана целесообразность и перспективность дальнейшего использования нанокпозиционных катионообменных волокнистых материалов в хемосорбционном блоке на малогабаритной локальной очистной установке и распространении имеющегося опыта на аналогичные предприятия отрасли.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5



Муниципальное унитарное предприятие  
"Энгельс-Водоканал"  
Энгельсского муниципального  
образования Саратовской области"  
(МУП "Энгельс-Водоканал")

Телеграфная ул., д.18, г. Энгельс, Саратовская область, 413100  
Телефоны: (8453) 52-69-90 (многоканальный), 56-84-76 (факс)  
mail@engels-vodokanal.ru  
ОКПО 33214265, ОГРН 1026401986654, ИНН/КПП 6449939975/644901001

[www.engels-vodokanal.ru](http://www.engels-vodokanal.ru)

Справка  
о результатах работы

В плане проведения мероприятий по защите окружающей среды в цехе КОС (канализационные очистные сооружения) и МУП «Энгельс-Водоканал» проведены испытания нанополимерных катионообменных волокнистых материалов марки «Поликон К», разработанных и полученных на кафедре «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.

По результатам испытаний установлено:

1. Использование нанополимерных катионообменных волокнистых материалов «Поликон К» приводит к высокой эффективности и снижению энергопотребления оборудования;
2. Показана целесообразность и перспективность применения нанополимерных катионообменных волокнистых материалов в процессах очистки сточных вод;
3. Нанополимерные катионообменные волокнистые материалы «Поликон К» рекомендуется внедрять на производственных мощностях для использования в качестве полунепроницаемых перегородок электродиализных аппаратов, что позволит повысить эффективность очистки сточных вод.

Начальник лаборатории КОС



Алимова О.С.