

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИАНИОНОВ РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФО- И КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, НА СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ И МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ.

Н.Н. Смирнова\*, Ю.А. Федотов\*\*

\* Акционерное общество «Полимерсинтез», г.Владимир

\*\* ЗАО НТЦ «Владипор», г.Владимир

Синтезированы ароматические полиамиды и сополиамиды различного строения, содержащие сульфонатные и карбоксильные группы. Изучены механические, сорбционные и транспортные свойства полиэлектролитных комплексов на их основе. Установлено, что изменение строения макромолекулярной полиамидной цепи в значительной степени определяет свойства полиэлектролита, закономерности его взаимодействия с противоположно заряженными полимерами и характеристики получаемых материалов. Показано, что при использовании сополиамидов, отличающихся по своему строению и природе содержащихся в них ионогенных групп, могут быть созданы материалы превосходящие по своим разделительным характеристикам композиции на основе гомополимеров.

*Ключевые слова:* ароматические полиамиды, полиамиды с сульфонатными и карбоксильными группами, алифатические полиамины, комплексообразование, полиэлектролитные комплексы, первапорация, мембраны.

Aromatic polyamides and copolyamides of various structures containing sulfonate and carboxylic groups have been synthesized. Mechanical, sorption and transport properties of polyelectrolyte complexes based on these compounds have been investigated. It has been found that variation in the structure of the macromolecular polyamide chain significantly determines the properties of the polyelectrolyte, regularities of its interaction with oppositely charged polymers and characteristics of produced materials.

It has been shown that copolyamides having different structures and natures of ionogenic groups contained therein can be used to produce membrane materials that are superior to compositions based on homopolymers in terms of separation characteristics.

*Keywords:* aromatic polyamides, polyamides containing sulfonate and carboxyl groups, aliphatic polyamines, complexing, polyelectrolyte complexes, pervaporation, membranes.

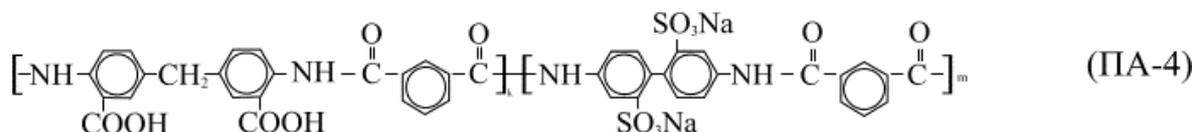
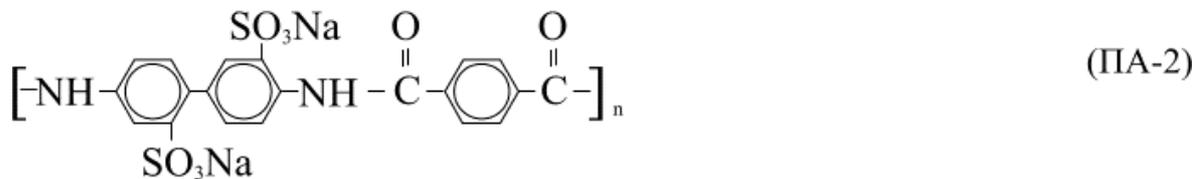
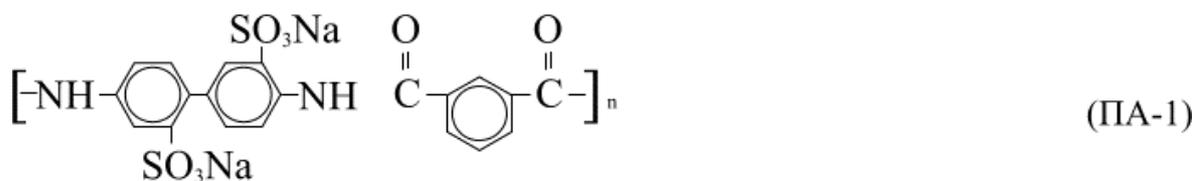
Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) являются продуктом реакции взаимодействия противоположно заряженных полимерных электролитов (ПЭ). Возможность осуществления и степень завершенности этой реакции определяются как характеристиками индивидуальных полиэлектролитных компонентов (химической структурой полимеров, жесткостью их макромолекулярных цепей, плотностью заряда, месторасположением и природой ионогенных групп, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, кристалличностью и гидрофобностью), так и химическим окружением (природой растворителя, ионной силой, pH, температурой).

Вопросы влияния характеристик индивидуальных полиэлектролитных компонентов на

процессы образования ПЭК, их строение, структуру и, как следствие, на свойства получаемых продуктов обобщены в целом ряде статей и обзоров [1-5].

В данной работе приведены результаты исследований механических, сорбционных и разделительных свойств пленочных материалов на основе ПЭК алифатических полиаминов (полиэтиленполиамина (ПЭПА), полиэтиленмина (ПЭИ)) и водорастворимых ароматических полиамидов с ионогенными группами следующего строения (рис. 1).

Ароматические полиамиды были синтезированы поликонденсацией дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот с рядом диаминов, содержащих ионогенные группы [6]. Их свойства нашли отражение в ряде работ [7, 8].



**Рис. 1.** Структура водорастворимых ароматических полиамидов с ионогенными группами.

В случае ПА-1 и ПА-2 использование дикарбоновых кислот с различным расположением в бензольном кольце (мета- и пара-) позволило при одинаковом химическом составе добиться изменения конформации цепей, а следовательно их гибкости и расстояния между зарядами. Как показали исследования водных и водно-солевых растворов этих полимеров (ЯМР<sup>13</sup>С-анализ, вискозиметрия и калориметрия) макромолекулы ПА-1 находятся в водных растворах в развернутой конформации (значение параметра  $\alpha$  в уравнении Куна-Марка-Хаувинка для них составляет 0,92), в то время как макромолекулы ПА-2, характеризующиеся значением  $\alpha$  равным 1,35, приближаются к конформации близкой к стержнеобразной, что способствует возникновению сильных взаимодействий между макромолекулами из-за водородных связей  $-\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}-$  групп различных цепей и, как следствие, их ассоциации в растворах.

Разница в строении полиамидов приводит к различию их полиэлектролитных свойств: расчет значений  $pK_a$ , проведенный, исходя из полученных зависимостей  $pK_{a(\alpha)}$  от степени диссоциации электролитов  $\alpha$  для образцов ПА-1 и ПА-2 в  $\text{H}^+$  - форме показал, что  $pK_{a(\alpha=0,5)}$  для ПА-1 составляет 2,9, а для ПА-2 – 3,1 [9].

Строение и полиэлектролитные свойства ПА-1 и ПА-2 определяют закономерности их взаимодействия с противоположно заряженными полиэлектролитами, степень превращения в реакциях образования ПЭК, стехиометрию образующихся продуктов и, как следствие, структуру и свойства получаемых комплексов и пленочных материалов, изготовленных на их основе.

Установлено, что для ПА-2 характерна более низкая скорость протекания процесса комплексообразования и меньшая степень превращения. В реакциях с участием ПА-2 образуются полиэлектролитные комплексы, содержащие избыток поликатиона.

Различие поведения в растворах ПА-1 и ПА-2 приводит к тому, что при формировании пленок путем нанесения тонкого слоя водно-аммиачного раствора ПЭК с последующим высушиванием, для каждого из полиамидов реализуется своя специфическая укладка полимерных цепей с формированием транспортных каналов движения молекул.

Различие структуры получаемых материалов нашло отражение в разнице их механических, сорбционных и разделительных свойств.

При сопоставимых молекулярных массах исследуемых полимеров, на основе ПА-1 были получены образцы с достаточно высокой прочностью и эластичностью, в то время как образцы из ПА-2 характеризуются большей хрупкостью, а введение в полимерную композицию комплексообразующего полиэлектролита приводит к значительному уменьшению прочностных показателей и сопровождается потерей образующимися материалами способности к деформации (табл. 1).

Снижение прочностных характеристик полимеров при комплексообразовании объяснимо, т.к. при взаимодействии противоположно заряженных полиэлектролитов образуются новые достаточно сильные межмолекулярные связи, разрушающие структуру исходных полимеров и способствующие образованию новой структуры на основе взаимодействующих полимерных цепей. Степень влияния комплексообразования определяется, в частности, глубиной осуществления межмолекулярной реакции, что может быть обусловлено силами внутри- и межмолекулярного взаимодействия в исходном полиэлектролите, жесткостью полимерных цепей, их способностью к ассоциации.

Сравнение показателей влагопоглощения образцов пленок из комплексов ПА-1 и ПА-2 с алифатическими полиаминами показывает, что замена в ПЭК ПА-1 на более жесткоцепной ПА-2 приводит к их уменьшению в 2–2,5 раза (табл. 2), что может быть обусловлено различием надмолекулярной структуры комплексов.

Различие строения ПА-1 и ПА-2 оказывает определяющее влияние на характеристики комплексов на их основе в условиях первапорационного разделения водно-спиртовых смесей (табл. 3).

Низкая проницаемость образцов пленок на основе ПА-2, по-видимому, обусловлена более плотной упаковкой вытянутых полиамидных цепей из-за 1,4-положения заместителей в бензольном кольце. Вероятно, в этом случае уменьшается число транспортных каналов, проницаемых для воды. Эти образцы не характеризуются и высокими значениями фактора разделения.

В случае пленок на основе ПА-1 из-за 1,3-положения заместителей в бензольном кольце создается более рыхлая упаковка полимерных макромолекул в матрице, результатом чего является увеличение показателей проницаемости

**Таблица 1.** Механические свойства пленок на основе ПА-1 и ПА-2 и их комплексов с ПЭПА.

Полианион	Состав ПЭК <sup>1</sup>	Прочность на разрыв $\sigma$ , МПа	Удлинение $\epsilon$ , %
ПА-1	----	112,0±6,0	13,1±0,5
ПА-1	1:1	67,0±6,0	6,0±1,0
ПА-2	----	80,0±6,0	6,0±2,0
ПА-2	1:1	23,0±7,0	3,0±0,5

**Таблица 2.** Сорбционные свойства пленок на основе комплексов ПА-1 и ПА-2.

Полианион	Поликатион	Состав ПЭК	Влагопоглощение, масс. %
ПА-1	ПЭПА	1:1	1000
ПА-1	ПЭПА	1:2	350
ПА-1	ПЭИ	1:1	800
ПА-1	ПЭИ	1:2	600
ПА-2	ПЭПА	1:1	400
ПА-2	ПЭПА	1:2	120
ПА-2	ПЭИ	1:1	700
ПА-2	ПЭИ	1:2	210

<sup>1</sup> Соотношение количества функциональных групп в полианионе и поликатионе.

**Таблица 3.** Характеристики пленочных материалов на основе комплексов ПА-1 и ПА-2 в условиях первапорационного разделения водно-спиртовых смесей ( $t=60^{\circ}\text{C}$ ).

Полианион	Поликатион	Состав ПЭК	Толщина пленки, мкм	Разделяемая смесь	Проницаемость I, кг/м <sup>2</sup> ·ч	Фактор разделения $\alpha^1$
ПА-1	ПЭПА	3:1	20	этанол:вода 92:8	0,22	160
ПА-1	ПЭПА	1:1	20	этанол:вода 92:8	0,16	96
ПА-1	ПЭИ	3:1	15	этанол:вода 92:8	0,23	88
ПА-1	ПЭИ	1:1	10	этанол:вода 92:8	0,22	40
ПА-1	ПЭИ	1:1	15	изопропанол: вода 90:10	0,28	745
ПА-2	ПЭПА	3:1	10	этанол:вода 92:8	0,06	48

<sup>1</sup>  $\alpha = (\text{Своды}/\text{Своды}^*) / (\text{Сорг.}/\text{Сорг.}^*)$ , где Своды, Сорг. и Своды\*, Сорг.\* - концентрации воды и органики в исходной смеси и пермеате соответственно.

материалов. Кроме того, для ПЭК ПА-1- полиамин удалось получить образцы с более высокими показателями фактора разделения.

Полученные результаты послужили основой для проведения дальнейших исследований, в которых в качестве объектов рассматривались сополимеры полиамидов на основе диаминов и дихлорангидридов различного строения.

Представлялось интересным рассмотреть влияние изменения содержания фрагментов разного строения в полиамидах на их свойства и свойства ПЭК-материалов на их основе.

При синтезе сополиамидов в качестве одного из диаминов использовалась натриевая соль 4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислоты.

Исследования сополиамидов на основе натриевой соли 4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислоты и смеси терефталевой и изофталевой кислот показали, прежде всего, отличие их свойств от свойств гомополимеров ПА-1 и ПА-2. По механической прочности пленки из этих сополимеров и их комплексов не уступают материалам из ПА-1. Однако, изучение свойств пленок в условиях первапорационного разделения водно-спиртовых смесей обнаружило сложный характер зависимости селективности и проницаемости исследуемых образцов от состава

сополимера. Максимум селективности соответствовал сополимеру состава 50:50 мол.%, что может быть связано с особым строением каналов для транспорта воды, формирующихся именно при таком соотношении кислотных компонентов разного строения в полиамиде, т.к. для материалов, изготовленных из смесей ПА-1 и ПА-2 аналогичного состава, подобного явления не было обнаружено. Существенным явилось то, что именно для сополимера состава 50:50 мол.% характерен наибольший поток жидкости через мембрану [10].

Изучение свойств сополиамидов ПА-3, синтезированных на основе двух диаминов натриевых солей 4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислоты и 4,4'-диаминодифенилэтилен-2,2'-дисульфокислоты, показало, что для системы ПА-3 – полиамин могут быть получены материалы с достаточно высокими механическими параметрами: основным фактором, определяющим прочностные характеристики пленок является состав сополиамида (увеличение доли диамина с  $-\text{CH}=\text{CH}-$  группой приводит к существенному снижению прочностных показателей). ПЭК с ПА-3 характеризуются хорошими разделительными свойствами: изменение состава сополимеров (увеличение содержания компонента

на основе диамина с  $-\text{CH}=\text{CH}-$  группой с 10 до 22%) приводит к росту показателей фактора разделения  $\alpha$  с 7847,8 до 21651 при практически одинаковой проницаемости пленок (табл. 4).

Сравнение разделительных характеристик материалов на основе гомополимера ПА-1 и сополимера ПА-3 обнаруживает заметное влияние содержания фрагментов натриевой соли 4,4'-диаминодифенилэтилен -2,2'- дисульфокислоты, регулирующих конфигурацию цепи сополимера: рост фактора разделения комплексов более чем на порядок при увеличении практически в два раза их проницаемости (табл. 3, 4).

Безусловно, значительный интерес могло представить изучение гомополимера на основе диамина с  $-\text{CH}=\text{CH}-$  группой. Однако, авторам не удалось получить достаточно высокомолекулярные образцы полиамида такого строения. Введение в сополимер 40 и более процентов этого компонента приводит к существенному ухудшению механических характеристик материалов, что сделало невозможным их дальнейшее исследование.

Все вышеизложенные эксперименты проведены с использованием ароматических полиамидов и их сополимеров с сульфонатными группами. Представлялось интересным расширить диапазон объектов исследования за счет полимеров с ионогенными группами иной природы, в частности, с карбоксильными группами.

Были синтезированы сополимеры на основе натриевой соли 4,4'-диаминодифенил-2,2'- ди-

сульфокислоты, диамина метилен-бис-антралиновой кислоты и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

Синтез полиамида с использованием диамина метилен-бис-антралиновой кислоты и дихлорангидрида изофталевой кислоты достаточно подробно рассмотрен в литературе [11].

В данном случае стояла задача получения образцов высокомолекулярных полимеров с хорошими пленкообразующими свойствами, что было достигнуто лишь при синтезе сополиамида.

В ходе экспериментов исследовались образцы сополиамидов с различным содержанием фрагментов с  $-\text{COOH}$  группами (от 7 до 42 мол. %).

Введение в полиамидную цепочку фрагментов, содержащих карбоксильные группы, характеризующиеся отличной от сульфонатных групп способностью к гидратации и меньшей степенью диссоциации, оказывающей влияние на степень превращения в образующихся комплексах, способствует изменению структуры транспортных каналов в получаемых материалах. Это нашло отражение в разделительных свойствах комплексов.

Наиболее интересным при первапорационном разделении водно-спиртовых смесей оказался ПЭК с ПЭПА содержащий в составе сополимера 7мол.% фрагментов с  $-\text{COOH}$  группами. Увеличение количества карбоксильных групп в сополимере приводит к снижению показателей

**Таблица 4.** Характеристики пленочных материалов на основе комплексов ПА-3 в условиях первапорационного разделения водно-спиртовых смесей ( $t=60^\circ\text{C}$ ).

Полианион	Поликатион	Состав ПЭК	Толщина пленки $\delta$ , мкм	Разделяемая смесь	Проницаемость $I$ , кг/м <sup>2</sup> ·ч	Фактор разделения $\alpha$
ПА-3 ( $m=0,9$ $k=0,1$ )	ПЭИ	1,5:1	15	изопропанол : вода 90:10	0,53	7847,8
ПА-3 ( $m=0,78$ $k=0,22$ )	ПЭИ	1,5:1	15	Изопропанол : вода 90:10	0,45	21651,0
ПА-3 ( $m=0,78$ $k=0,22$ )	ПЭИ	1:1	20	Изопропанол : вода 90:10	0,35	19153,0
ПА-3 ( $m=0,6$ $k=0,4$ )	ПЭИ	1,5:1	15	Изопропанол : вода 90:10	---	---

**Таблица 5.** Разделительные характеристики пленок на основе комплексов ПА-4 в условиях первапорационного разделения водно-спиртовых смесей ( $t=60^{\circ}\text{C}$ ).

Полианион	Поликатион	Соста вПЭК	Толщина пленок, мкм	Разделяемая смесь	Прони- цаемость $I$ , кг/м <sup>2</sup> ·ч	Фактор разделения, $\alpha$
ПА-4 ( $m=0,93$ $k=0,07$ )	ПЭПА	1:1	20	изопропанол : вода 90:10	0,28	1045,2
ПА-4 ( $m=0,93$ $k=0,07$ )	ПЭПА	1:1	20	Этанол : вода 94:6	0,023	333,8
ПА-4 ( $m=0,85$ $k=0,15$ )	ПЭПА	1:1	20	Этанол : вода 94:6	0,12	7,57
ПА-4 ( $m=0,85$ $k=0,15$ )	ПЭИ	1:1	20	Этанол : вода 94:6	0,16	4,9
ПА-4 ( $m=0,58$ $k=0,42$ )	ПЭПА	2:1	25	Этанол : вода 94:6	0,067	10,52

проницаемости и селективности получаемых материалов (табл. 5).

Резюмируя полученные в ходе исследований результаты можно отметить:

во-первых, строение макромолекулярной полиамидной цепи является одним из основных факторов, влияющих на свойства, в том числе и полиэлектролитные самого полимера и, как следствие, на характер его взаимодействия с противоположно заряженными полиэлектролитами: стехиометрический состав и структуру образующихся ПЭК и, в итоге, на структуру и свойства (механические, сорбционные, разделительные) получаемых материалов;

во-вторых, ароматические сополиамиды образуют особую группу полимеров, на основе которых, используя возможность регулирования в процессе синтеза степени влияния фрагментов, отличающихся по своему строению и природе содержащихся ионогенных групп, могут быть созданы материалы не уступающие или превосходящие композиции на основе гомополимеров;

в-третьих, модифицированные ароматические полиамиды представляют собой достаточно перспективные материалы для процессов первапорационного разделения благодаря сочетанию хороших механических свойств, высокой гидрофильности и селективности.

## Литература

1. *Tsuchida E., Abe K.* // Developments in ionic polymers. London. New York. 1983. P. 191.
2. *Philipp B., Kotz I., Linow K.I., Dautzenberg H.* // Polym. News. 1991. V. 16. № 4. P. 106.
3. *Vishalakshi B., Ghosh S., Kolpagam V.* // Polymer. 1993. V. 34. № 15. P. 3270.
4. *Konbayashi S., Arai T.* // Kobunshi ronbunshu. 1992. V. 49. № 5. P. 407.
5. *Dautzenberg H.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7810.
6. *Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н., Емелин Е.А., Гитис С.С., Зотова Н.И., Субботин В.А., Гитис Л.С., Грудцын Ю.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1206.
7. *Кириш Ю.Э., Тимашев С.Ф.* // Мембраны. 1999. № 1. С. 15.
8. *Федотов Ю.А., Кириш Ю.Э.* // Мембраны. 2000. № 5. С. 17.
9. *Кириш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
10. *Кириш Ю.Э., Вдовин П.А., Федотов Ю.А., Платонов К.Н., Смирнова Н.Н., Землянова О.Ю., Тимашев С.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 890.
11. *Жубанов Б.А., Архипова И.А., Шалабаева И.Д., Никитина А.И.* // Известия АНКаз. ССР. Серия химическая. 1991. № 5. С. 42.