

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 66.097.3;547.362.3

МЕНГЛИКУЛОВ ЧОРИ ОККУЗИЕВИЧ

**Исследование метода получения хемосорбционных волокон на основе
нитронового волокна**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

**5A522402 – Химическая технология органических веществ
(Технология химических волокон)**

**Научный руководитель
к.т.н., доцент А.Б. Абдураимов**

Ташкент - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
ГЛАВА I	Литературный обзор	6
1.1.	Хемосорбционные материалы	6
1.2.	Применение композиционных хемосорбционных материалов	11
1.3.	Получение углеродных волокнистых материалов на основе полиакрилонитрильных волокон	13
1.4.	Влияние условий модифицирования поверхности УВ на ее активность и пористую структуру	17
1.5.	Получение хемосорбционных углеродных волокон	22
1.6.	Полимерные электролиты	23
ГЛАВА II	Объекты и методы исследования	31
2.1.	Объекты исследования	31
2.2.	Методы исследования	33
2.3.	Ускоренный метод определения СПАВ в воде (РД 204.2.09.1-91)	37
2.4.	Измерение электропроводности мембран с помощью пинцетной ячейки	38
ГЛАВА III	Обсуждение результатов	41
3.1.	Изучение процессов синтеза и формирования ионитовых матриц хемосорбционных материалов на углеродных волокнистых наполнителях	41
3.2.	Изучение структуры и свойств углероднаполненных межканальных наполнителей «поликон»	51
	Выводы	71
	Литература	72
	Приложение	72

ВВЕДЕНИЕ

Можно с уверенностью заявить сегодня, что достигнутые нами за последние годы достижения в этой области - это прежде всего результат' начатой в свое время в стране глубоко продуманной, рассчитанной на длительную перспективу работы по кардинальному изменению структуры и диверсификации экономики, формированию в короткие сроки абсолютно для нас новых, играющих роль локомотивов отраслей, осуществление программы модернизации, технического и технологического обновления производства, строительства современной рыночной инфраструктуры.

В своем произведении «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» И.А. Каримов указывает на. дальнейшее интенсивное проведение реконструкции, модернизации, технические перевооружение промышленных предприятий, широко внедрение инновационных технологий, прежде всего, относится к отрасли экономики экспорта ориентированных и локализуемых производств [1].

Актуальность работы. Для увеличения эффективности традиционных методов экологической защиты возникает необходимость создания новых, наряду с уже известными, высокоэффективных методов извлечения антропогенных загрязнений из промышленных и бытовых стоков. Наиболее перспективным является применение хемосорбционных материалов.

Исследования, направленные на разработку и усовершенствование нового класса хемосорбционных материалов – композиционных ионообменных волокнистых материалов – с целью повышения сорбционных характеристик, селективности и увеличения срока службы, входят в приоритетные научные направления.

В настоящее время проводятся исследования по применению композиционных хемосорбционных материалов в качестве твердых полимерных электролитов для топливных элементов. Которые могут работать с высоким КПД и без вредных выбросов.

Цель работы. Получение композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон», отличающихся повышенной сорбционной емкостью, высокими физико-химическими свойствами и низким электрическим сопротивлением.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение особенностей процесса синтеза и формирования полимерной матрицы на поверхности и в объеме углеродных волокнистых систем.

- определение технологических параметров получения углероднаполненных композиционных хемосорбционных волокнистых материалов.

- исследование взаимосвязи химического состава топологической структуры волокнистых систем с формируемой структурой ионитовых матриц.

- изучение физико-механических и эксплуатационных характеристик разработанных материалов.

Объект и предмет исследования. Полиакрилонитрильное волокно получения углероднаполненных композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон».

Методы исследований: Физико-механические и физико-химические методы исследования, в частности элементный анализ, бактеростойкость, микроскопия, ИК – спектроскопия.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что: установлены особенности структурообразования ионитовых матриц углероднаполненных материалов, заключающиеся в формировании разноуровневой пористой структуры полимерной матрицы, впервые проведена количественная оценка их пористости.

- изученная взаимосвязь структуры и свойства материалов «Поликон», используемых в качестве межканальных наполнителей каналов обессоливания электродиализных установок.

- установлены закономерности формирования протонпроводящих мембран на основе композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон» методом поликонденсационного наполнения.

Научная и практическая значимость работы. состоит в том, что предложена технологических режимов изготовления ионообменных волокон на основе сополимеров акрилонитрила, метил-акрилата и итаконовой кислоты. Изучение структурных и химических характеристик полученных ионообменных волокон.

Структура и объем диссертация. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на _80_ страницах машинописного текста, содержит _10_ таблиц и _15_ рисунков.

Основные результаты исследования. По итогам исследований подготовлены и опубликованы 2 статьи.

Глава I Литературный обзор

1.1. Хемосорбционные материалы

Промышленная деятельность человека привела к резкому ухудшению экологической обстановки в результате загрязнения воздушного (газовыми выбросами) и водного (продуктами, содержащимися в сточных водах предприятий) бассейнов. На одном из первых мест стоит проблема очистки водоемов от целого ряда органических веществ, таких как: СПАВ, нефтепродукты, фенолы, соединения ароматического ряда, нарушающих природный баланс водной среды. Наиболее перспективным методом очистки является применение хемосорбционных материалов [1-11].

Хемосорбционные материалы- это полимерные материалы, содержащие ионогенные группы, способные к обмену ионов при контакте с растворами электролитов. Ионогенные группы закреплены на полимерном каркасе (матрице) и диссоциируют, Данаая полиионы (фиксированные ионы) и подвижные ионы.

В настоящее время разделяют следующие виды хемосорбционных материалов:

- природные сорбенты;
- ионообменные смолы;
- хемосорбционные волокна;
- мембраны.

Для очистки промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, обычно используют гранулированные сорбенты, а для удаления токсичных металлов, например хрома, кадмий, цинка, хемосорбцию объединяют с осаждением. В качестве сорбента часто используют волокнистые материалы, удельная поверхность которых более чем на порядок превосходит поверхность гранулированных сорбентов, обеспечивая тем самым высокую степень и скорость улавливания [12-14].

Хемосорбционные волокна могут быть получены следующими способами:

- прививочный сополимеризацией химически активных мономеров к готовому волокну;

- формованием волокна из сополимеров, содержащих химически активные группы или группы, которые превращаются в активные путем химических превращений;

- формованием волокна из смеси полимеров, содержащих группы, обеспечивающие хемосорбцию, а также из полимеров, получающихся в результате химических превращений;

- поликонденсационным способом, который заключается в проведении процесса поликонденсации мономеров непосредственно на поверхности и в структуре волокна.

Ассортимент волокнистых сорбентов и круг аналитических, природоохранных и технологических задач, решаемых с их помощью, с каждым годом все более расширяются. Это связано с рядом преимуществ сорбентов волокнистой структуры по сравнению с другими типами сорбционных материалов [15-18].

Уникальное сочетание свойств текстильных ионообменных материалов определяют их преимущества по сравнению с гранулированными ионитами во многих процессах. Они состоят из тонких монофиламентов одинакового диаметра (5-50 мкм) и однородны по толщине, что обуславливает высокую скорость ионного обмена и сорбции. Важным свойством волокнистых ионитов является их чрезвычайно высокая осмотическая стабильность. Они выдерживают многократное чередование циклов сушка – увлажнение без заметного разрушения их филаментов.

Волокнистые иониты по диаметру и скорости ионообменных процессов можно сравнить с микроферическими ионитами, используемыми для аналитических целей. При мнении гранул такого диаметра (200-400 мкм) в крупномасштабных процессах едва ли возможна из-за высокого

сопротивления фильтрующих слоев и трудности их удерживания в колонках. Эти трудности исчезают при использовании коротких слоев волокнистых ионообменных материалов, поскольку сопротивление слоя легко варьируется плотностью упаковки волокнистого материала в каждом случае.

Существующие в настоящее время подходы к обезвреживанию и уничтожению промышленных отходов и стоков, токсичных продуктов военного назначения, коммунальных и сельскохозяйственных стоков и других загрязненных вод и почвы путем их сжигания, захоронения, химической и биологической переработки весьма дорогостоящи и не универсальны по отношению к объектам переработки. Кроме того, данные методы, как правило, состоят из нескольких стадий, и их применение далеко не всегда завершается получением абсолютно безвредных продуктов.

Для очистки растворов, имеющих осадки со сложной основой, которые необходимо уловить, используют катиониты, аниониты и амфолиты.

Амфотерные иониты представляют собой биполярные полиэлектролиты трёхмерной структуры, содержащие и катионо-, и анионообменные группы, обладающие двойственными функциями.

У катионитов (ионитов с положительно заряженными противоионами) обменными группами являются: $-SO_3H$; $-COOH$; $-PO(OH)_2$. катионитам с такими группами присущи не только обменные, но и комплексообразующие свойства.

У анионитов (ионитов с отрицательно заряженными противоионами) обменными группами являются: первичные, вторичные, третичные аминогруппы, а также остатки четвертичных аммонистых солей.

Исследования, направленные на разработку и усовершенствование нового класса хемосорбционных материалов – композиционных ионообменных волокнистых материалов – с целью увеличения сорбционных характеристик и длительности рабочего цикла, входят в приоритетные научные направления [19-25].

На кафедре Химической технологии ТИ СГТУ был разработан новый класс хемосорбентов [26-32]. Композиционные ионообменные волокнистые материалы состоят из полимерной матрицы с активными ионообменными группами и волокнистого наполнителя с реакционноспособными группами; их получают по малостадийной технологии методом поликонденсационного наполнения; они обладают устойчивыми физико-механическими и сорбционными свойствами в процессах предподготовки и очистки водных сред.

Поликонденсационный способ наполнения композиционных хемосорбционных волокнистых материалов обеспечивает сокращение технологического процесса не несколько стадий, при этом исключается получение олигомера по сложной технологической схеме, подготовка и транспортирование его на производства полимерных композиционных материалов, снижается энергоемкость и экологическая напряженность процесса за счет возможности исключения органического растворителя [26].

Синтез ионитовой матрицы проводят на поверхности и в структуре волокна различной химической природы и текстильной структуры.

Процесс синтеза полимерной ионитовой матрицы в элементарном волоконец происходит по-разному в твердой оболочке и менее структурируемом ядре, имеет свои особенности по кинетическим параметрам и термодинамическим характеристикам. В результате чего формируется сложная система полиструктур полимерной матрицы в самих волоконцах и на их поверхности, что приводит к возрастанию устойчивости к различным внешним факторам материала в целом.

В ранних работах, проводимых на кафедре, отмечено, что поверхность волокна, на котором происходит отверждение полимерной матрицы, оказывает ориентирующее влияние на проходящее структурообразование [31,32]. При политконденсационным наполнении, когда не только отверждение, но и синтез матрицы проходит на твердой поверхности и в

структуре волокна, отмечено усиление ориентационного влияния волокнистой основы.

В работе [33] представлены результаты по направленному формированию макропористой структуры композиционных катионообменных волокнистых материалов.

Изменяя структуру поверхности, свойства и состав волокнистого наполнителя, в контакте с которым происходит синтез полимерной матрицы, можно влиять на его физико-химическую активность и с помощью этого регулировать скорость и глубину процесса формирования разветвленной сетчатой структуры композиционного катионообменного волокнистого материала.

Авторами [26,27,34] показано, что использование волокон различной химической природы (ВВ, ПАН, ПКА, ПП) позволяет влиять на скорость и глубину процесса синтеза и отверждения, т.е. на процесс формирования структуры полимерной матрицы, что в свою очередь сказывается на комплексе эксплуатационных характеристик.

Данная способность волокон характеризуется физико-химической активностью и связана с возможностью взаимодействия реакционноспособных групп волокон, имеющих различную химическую природу, с функциональными группами ионитовой матрицы. Кинетический фактор физико-химической активности отражает изменение подвижности макромолекул, которая может проявлять себя как в процессе формирования, так и в сформированной ионитовой матрице, термодинамический – изменение свободной энергии системы (конформационного набора, энтропии, энтальпии); структурный – размер и плотность упаковки структурных элементов. Что в свою очередь вовлечет за собой изменение сорбционной способности волокна при обработке пропиточным составом.

Характер влияния волокнистой основы на процесс поликонденсации (ингибирующий или иницирующий эффект) в значительной степени зависит как от химической природы, так и от свойств поверхности (от структуры и

степени вытяжки, удельной поверхности и т.п.). в результате чего, сформированные структуры ионообменных матриц могут различаться по плотности упаковки макромолекул, густоте сшивок и жесткости образовавшихся сеток. Таким образом, использование волокон различной химической природы и текстильной структуры, позволяет направленно регулировать свойства получаемых материалов и расширять области их практического применения [35-38].

В работах [39-40], посвященных исследованию структуры и свойств композиционных материалов на основе углеродных волокон и полимерных матриц, изучено влияние типа волокнистого наполнителя, характеристик его структуры и поверхности, химического строения матрицы на упруго-прочностные свойства получаемых композитов.

1.2. Применение композиционных хемосорбционных материалов

Композиционные хемосорбционные волокнистые материалы применяются в локальных очистных установках для удаления СПАВ из промышленных стоков производства синтетических моющих средств (СМС), которые одновременно содержат и другие загрязняющие ингредиенты – сульфаты, фосфаты, азот аммонийные соединения, нефтепродукты. Отмечено, что в таких средах наиболее сложно происходит удаление СПАВ низких концентраций.

В работе [41] предложена технология получения газодиффузионных электродов (ГДЭ) на основе углерод - углеродных композиционных материалов. Углеродный волокнистый материал пропитывают связующим с целью получения плотного тонкого листового препрега. Препрег подвергают глубокой термообработке, превращая полимерное связующее в углеродную матрицу и получая, таким образом, углерод-углеродные композиционные материалы. Полученные пористые тонкие электропроводящие композиты являются подложками (ГДП) для получения газодиффузионных электродов.

Технология получения ГДП должна обеспечивать их высокую пористость и приемлемые механические характеристики [42].

Коллективом [45] в качестве прекурсоров для ГДП были использованы нетканые материалы и трикотаж из углеродных волокон на основе гидратцеллюлозы. Разработанные материалы обладают высокой пористостью и электропроводностью, сравнимыми с зарубежными аналогами.

В последнее время значительно возрос интерес к углеродным волокнам которые могут быть использованы в качестве наполнителей композиционных хемосорбционных материалов [46-48].

УВМ имеют разнообразную текстильную форму, которая определяется геометрией исходного материала. При использовании нитей получается углеродная нить, жгута вырабатывается углеродный жгут, из тканых материалов – углеродные ткани различной структуры, при резке углеродного жгута получается штапельное волокно (войлок) или кноп. Разработаны способы изготовления тканей (полотно, трикотаж) из углеродных нитей, а также гибридных тканей на основе углеродных и органических или стеклянных волокон.

В зависимости от вида исходного волокна начальная стадия его термообработки проводится в различных газовых средах, однако в любом случае придание волокну неплавкости и способности к последующей высокоскоростной высокотемпературной обработке осуществляется в присутствии кислорода. В случае вискозных волокон для этого достаточно кислорода, содержащегося в молекуле гидратцеллюлозы, поэтому все стадии процесса термообработки вискозных волокон проводят в атмосфере защитного газа. Пековые и ПАН волокна нуждаются в предварительной термообработке вискозных волокон проводят в атмосфере защитного газа. Пековые и ПАН волокна нуждаются в предварительной термообработке на воздухе или в другой окислительной среде при температуре примерно 300°C [47,49].

Преимуществом пеков по сравнению с другими источниками сырья является их доступность, низкая стоимость, высокое содержание углерода и соответственно высокий выход УВМ.

Большинство пеков содержит канцерогенные вещества, что является их недостатком, поэтому в процессе получения УВМ из пеков необходимо применять меры безопасности для защиты обслуживающего персонала.

Пеки в зависимости от происхождения подразделяются на природные (нефтяные, каменноугольные и др.) и синтетические, и по структуре на обычные и мезофазные (жидкокристаллические).

Получение волокна из пеков состоит из следующих основных стадий: подготовка пека, формование пекового волокна (ПВ), отверждение ПВ и высокотемпературная обработка (карбонизация, графитизация).

Формование волокна из пеков является сложной стадией технологического процесса. Обычно это волокна формируются при температуре расплава 100-350°C со скоростями 300-800 м/мин. Особенность процесса состоит в том, что применяются фильеры с большим диаметром отверстия (около 0,3 мм), поэтому для достижения нужного диаметра ПВ и соответственно УВ формование необходимо осуществлять при очень больших фильерных вытяжках.

Для придания неплавкости ПВ подвергается окислению. Карбонизация заканчивается при температуре 800-1200°C и проводится со скоростью подъема температуры 5-10°C/мин. Графитация осуществляется в условиях, аналогичных получению УВ их гидратцеллюлозных волокон [47].

1.3. Получение углеродных волокнистых материалов на основе полиакрилонитрильных волокон

Применение полиакрилонитрильных волокон в качестве сырья для получения УВМ характеризуется рядом очевидных преимуществ. Прежде всего, полиакрилонитрильные волокна по объему выпуска занимают одно из первых мест среди химических волокон. Технология их производства

достаточно совершенна и позволяет получать разнообразный ассортимент волокнистых материалов. С этой точки зрения они имеют определенное преимущество по сравнению с пековыми волокнами; кроме того, в отличие от пековых, полиакрилонитрильные волокна обладают высокой прочностью и эластичностью, существенно облегчающей их переработку в углеродные волокнистые материалы.

Процесс получения углеродных волокон из ПАН волокна включает текстильную подготовку материала, окисление, высокотемпературную обработку (карбонизация и графитация), подготовку поверхности УВ и получение препрегов.

Исследования, связанные с использованием в качестве предматериала ПАН волокон, впервые были начаты в СССР в 1961 г. В то время в научной и патентной литературе отсутствовали сведения о при мнении и ПАН волокон для этих целей. Затем интенсивные исследования начали проводиться в Японии и несколько позже в ряде научных учреждений Англии с использованием волокна куртель. В 1966 г. появилась первая научная публикация Ватта на эту тему. В США на первом этапе создания производства УВ сырьем служило ВВ. Лишь в конце 60-х годов в начале 70-х годов ряд фирм США начал производство УВМ на основе ПАН волокон по лицензиям японских и английских фирм. В настоящее время высокопрочное высокомодульное волокно вырабатывается в Англии, Японии, США и Франции [46-52].

Свойства исходного ПАН волокна оказывают большое влияние на качество УВ. К числу важнейших его показателей относятся: химический состав, структура, механические свойства и дефекты.

Объектами исследования служили ПАН - гомоволокно и волокна из сополимеров акрилонитрила. Изучались промышленные волокна, содержащие в качестве сомономеров метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат и др. Введение сомономеров ускоряет циклизацию и снижает

тепловой эффект в процессе термоокисления, что облегчает проведение этой стадии получения.

Существует несколько способов получения ПАН-волокон, отличающихся типом применяемого растворителя и методом формования (сухой и мокрый), от которых зависят структура и морфологии волокна [50]. Эти факторы влияют на термохимические превращения полимера, образование структуры УВ и его свойства. Условия формования (осаждения полимера) влияют на надмолекулярную организацию, величину поверхности, температурный интервал окзотермических эффектов, максимальную скорость потери массы и количество поглощенного при термоокислении кислорода. Установлено, что условия формования имеют большое значение, чем химический состав ПАН волокна.

Высокие степени вытягивания в различных средах повышают ориентацию и прочность ПАН волокон, что благоприятно сказывается на механических свойствах УВ. Действительно, по мере увеличения прочности ПАН волокна заметно возрастают прочность и модуль Юнга УВ. Аналогичная закономерность установлена в ряде других работ. Особенно существенное значение имеет ориентация ПАН волокна, так как организованные надмолекулярные образования служат матрицей при формировании структуры углерода и обуславливают механические свойства УВ. Однако вытягивание ПАН волокна не должно превышать, оптимальных значений, выше которых начинают возрастать дефекты ПАН волокна, обычно переходящие на УВ и снижают его прочность. Необходимость применения высокопрочных ПАН волокон не является бесспорной.

Поскольку во время окисления волокно подвергается вытягиванию, следует учитывать термомеханические свойства ПАН волокна. В работе указывается, что при нагревании в изотермических условиях (до 320°C) выявлено шесть областей различного поведения ПАН волокна.

Авторами [50] показано, что в структуре УВ сохраняются особенности структуры ПАН волокна и пористость. Возникновение пор в ПАН волокне

зависит от способа формования. При мокром формовании объем растворителя в исходном прядильном растворе составляет 72-84%, при коагуляции образуется полимерный каркас, занимающий объем, примерно равный объему исходного прядильного раствора, так как диаметр скоагулировавшего волокна практически остается таким же, как диаметр жидкой струи. Количество и размеры пор определяются структурой образовавшегося каркаса и условиями его поперечной и продольной усадки во время пластификационного вытягивания, промывки и сушки волокна.

Структура каркаса зависит от условий осаждения. Высокое содержание осадителя в осадительной ванне приводит к быстрой коагуляции и образованию жесткого каркаса с большим размером пор.

Снижение концентрации осадителя ниже определенного предела сопровождается распадом прядильного раствора на две жидкие фазы – полимерную и низкополимерную; капли полимерной фазы становятся источником повышенной пористости.

На свойства УВ большое влияние оказывают загрязнения ПАН волокна. В результате выгорания инородных включений во время карбонизации на поверхности УВ возникают дефекты, снижающие его прочность. В этом плане заслуживает внимание работа, в которой показано, что при получении ПАН волокна в воздушной среде, очищенной от пыли, повышается прочность полученного из него УВ. По-этому следует отдать предпочтение прямому методу получения ПАН волокна из растворов, так как в этом случае оно менее загрязнено инородными частицами [45,46].

При использовании УВ для изготовления конструкционных композитов особое внимание уделяется коэффициенту вариации механических свойств УВ, особенно по прочности. Весомый вклад в этот показатель вносит исходное волокно. Неоднородность ПАН волокна возникает, главным образом, на стадии формования. При формовании сухим методом получается более однородное волокно, чем при формовании мокрым методом. Основным дефектом ПАН волокна является

неравномерность сечения, или площади поперечного среза, волокна. Поэтому наблюдается большая разница в коэффициентах вариации, определяемых для комплексных или элементарных нитей. В последнем случае он гораздо выше. Не технико-экономические показатели влияет линейная плотность нити ПАН волокна; с ее увеличением снижается стоимость УВ.

1.4. Влияние условий модифицирования поверхности УВ на ее активность и пористую структуру

Для улучшения адгезии между углеродной матрицей и эпоксидной смолой в композиционных материалах, углеродные волокна (УВ) подвергают различным обработкам с целью образования на их поверхности активных центров. Важную роль при получении композиционных материалов играет также пористость УВ.

Целью исследования в работе Коноваловой Л.Я. и др. являлось выяснение влияния условий модифицирования поверхности углеродных волокон на ее активность и пористую структуру.

Исследование проводили сорбционными методами: 1) сорбции паров воды при 20°C на сорбционной вакуумной установке с весами Мак-Вена; 2) низкотемпературной сорбции паров криптона на сорбционной вакуумной объемной установке; 3) сорбции паров н-гексана, бензола и толуола в эксикаторе.

Объектами исследования служили углеродные волокна ЭЛУР-М, модифицированные при различных условиях, а также образцы углеродных волокон типа ЛУ, обработанные при различных температурах. Перед началом исследований образцы волокон прогревали в вакууме или в токе гелия при 120°C в течение 3 ч.

На рис. 1.1. представлены изотермы сорбции паров воды при 20°C волокнами ЭЛУР-М, поверхность которых подвергнута электрохимической обработке (ЭХО) в нейтральном и слабощелочном электролитах и озоном

при комнатной и повышенной температурах. На этом же рисунке приведена изотерма для волокна, поверхность которого не модифицировалась, где сорбция практически равна нулю.

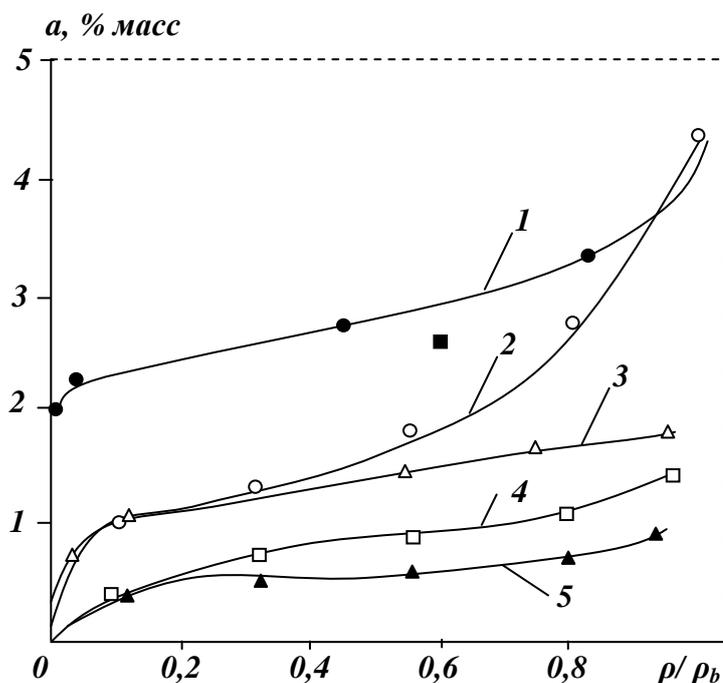


Рис. 1.1. Изотермы сорбции паров воды при 20°C образцами ЭЛУР-М: 1-без модифицирования поверхности; 2-5-модифицированными.

После обработки поверхности волокна и появления на ней активных центров наблюдается повышение сорбции паров воды. Изотермы обращены выпуклой частью к оси адсорбции, что свидетельствует о наличии активных групп на поверхности волокна. Значения сорбции очень низкие. Тем не менее, исходя из значений сорбции, можно сделать вывод о том, что в результате процессов ЭХО на поверхности УВ образуется больше активных групп, чем в результате обработки озоном.

Ветви десорбции и сорбции не совпадают. Приблизительно половина сорбированной воды не десорбируется при 20°C. Это указывает на хемосорбционное взаимодействие молекул воды с активными группами поверхности.

Таблица 1.1

Емкость монослоя a_r и удельная поверхность $S_{уд}$ определенные по уравнению Ленгмюра

№ пп	Образец условия обработки	α_m		$S_{уд} \cdot \text{м}^2/\text{г}$
			Моль/г	
Лента ЭЛУР-М				
1	ЭХО, рН=9	0,0120	0,67	42
2	ЭХО, рН=7	0,0133	0,74	46
3	1 Озон, повышения тем пература	0,0070	0,39	25
4	2 Озон, повышения тем пература	0,0054	0,30	19
Лента ЭЛУР-М				
5	Образец 1	0,0081	0,45	28
6	2	0,0143	0,79	50
7	3	0,0105	0,59	37
8	4	0,0059	0,33	21
9	5	0,0032	0,18	11
Углеродная лента ЛУ, обработка при температуре, °С				
10	1300	0,0022	0,12	8
11	1600	0,0077	0,43	27
12	1900	0,0061	0,34	21
13	2250	0,0036	0,20	13
14	2400	0,0033	0,18	12

Для приема на рис. 1.2. приведена одна из полученных изотерм десорбции.

По аналогии с активированными углями число первичных адсорбционных центров может быть определено из начальных участков изотерм адсорбции по уравнению Ленгюмера.

В этом случае под емкостью монослоя α_m понимается емкость активной поверхности адсорбента, которая в случае локализованной адсорбции на первичных адсорбционных центрах эквивалента концентрации этих центров. Результаты расчетов представлены в табл. 1.1.

На следующей серии образцов исследовано влияние интенсивности процесса ЭХО углеродных лент ЭЛУР-М на концентрацию первичных адсорбционных центров. Рассчитанные из изотерм сорбции паров воды этими образцами по уравнению Ленгмюра значения α_m приведены в табл. 1.3.4.1. Количество активных центров зависит от интенсивности ЭХО, и при оптимальных условиях это количество максимально (рис. 1.2).

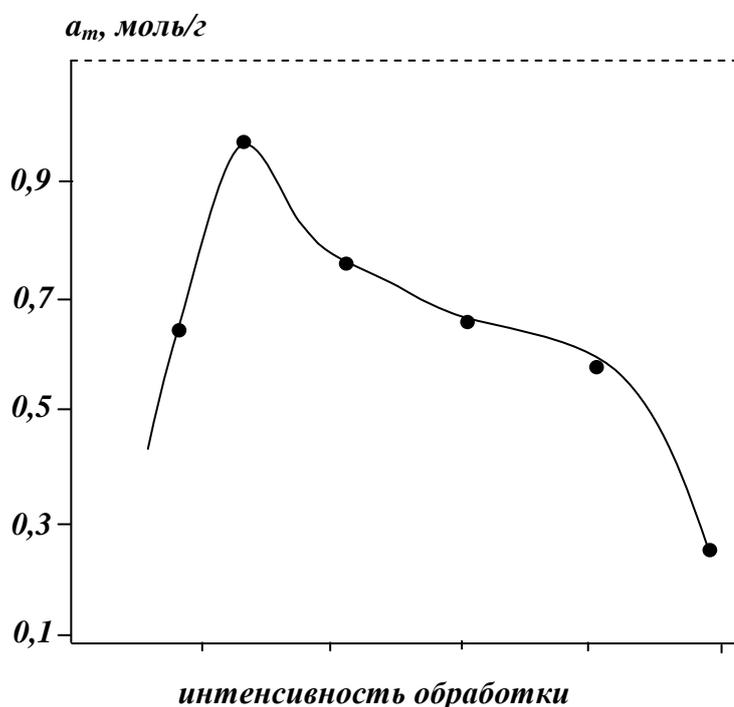


Рис. 1.2. Зависимость образования первичных адсорбционных центров от интенсивности обработки УВ Элур-М методом ЭХО

Еще одна серия образцов была исследована с целью выяснения влияния конечной температуры термообработки УВ типа ЛУ перед стадией ЭХО на образование активных центров. Было найдено, что количество активных

центров изменяется с изменением температуры обработки, проходя через максимум в области температуры 1500-1600°C [47,48], в которой интенсивно удаляется азот и растущих базисных плоскостей кристаллитов (рис. 1.3).

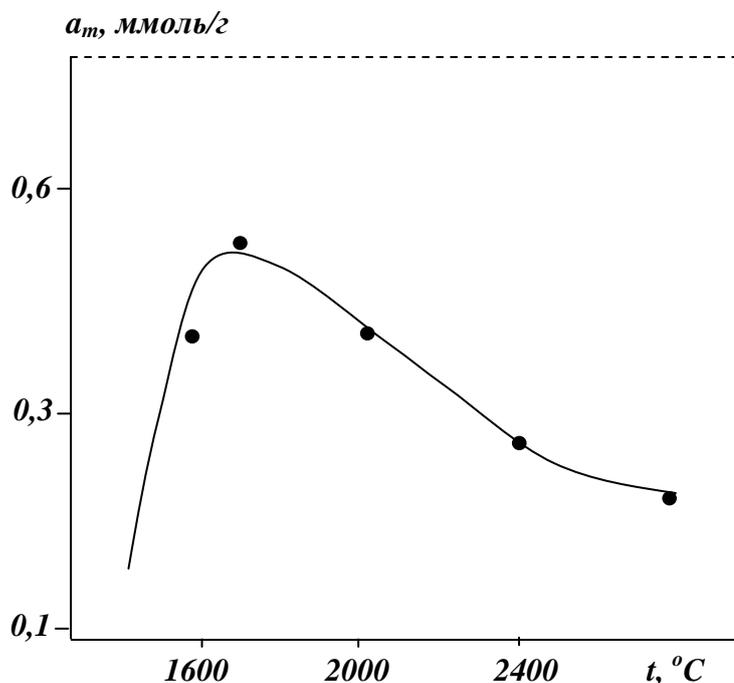


Рис. 1.3. Зависимость образования первичных адсорбционных центров от конечной температуры пиролиза УВ типа ЛУ

Для суждения о пористой структуре исследовали низкотемпературную сорбцию криптона на вакуумной установке и сорбцию паров н-гексана, бензола и толуола в эксикаторе. Сорбцию криптона определяли для нескольких образцов УВ. Оказалось, что рассчитанная из изотерм сорбции паров криптона удельная поверхность УВ составляет 0,3-0,4 м²/г, что на два порядка меньше, чем удельная поверхность по сорбции паров воды. По-видимому, эти образцы имеют ультрамикropористую структуру, и молекулы криптона не могут проникнуть в такие малые поры при температуре жидкого азота по причине низкой кинетической энергии. В результате исследуется только наружная поверхность волокна.

Ультрамикropористую структуру УВ подтверждают результаты измерения сорбции паров органических молекул, различающихся размерами. Данные, свидетельствуют, что большие молекулы толуола (диаметр молекулы $\sim 6,5 \text{ \AA}$) не сорбируются, бензол (диаметр молекулы $\sim 5,9 \text{ \AA}$)

сорбируется ограничению, а н-гексан (размер по поперечнике $\sim 4,5 \text{ \AA}$) сорбируется хорошо. Следовательно, диаметр пор исследованных образцов не превышает 6-7 \AA .

Суммарный объем пор, определенный по сорбции гексана, изменяется от 0,03 до 0,09 см³/г. при этом немодифицированное волокно сорбирует гексан в большем количестве по сравнению с модифицированными образцами, что связано, очевидно, с изменением пористости в процессе модифицирования.

1.5. Получение хемосорбционных углеродных волокон

Авторами [54] разработан способ карбонизации и последующего активирования вторичного сырья текстильных производств, в частности отходов льноперерабатывающей промышленности, что позволяет не только увеличить выход конечного продукта, но и в достаточно широких пределах регулировать структурные и физико-химические параметры сорбционно-активных углеродных волокнистых материалов (СУВМ), такие как степень упорядоченности углеродной матрицы волокна, его реакционную способность и пористую структуру. В результате карбонизации волокон из природной целлюлозы и последующего их активирования получены сорбционно-активные УВМ, обладающие заданной и регулируемой в широких пределах пористостью, которая важна при использовании таких адсорбентов для поглощения газов и паров различной природы. Разработанные СУВМ обладают комплексом свойств, характерные как для угольных, так и для волокнистых материалов. Помимо хороших сорбционных характеристик их ценным свойством является высокая химическая, термическая и радиационная стойкость

Коллективом [42] рассмотрены способы повышения сорбционной емкости углеродных волокон. Высокая эффективность сорбции УВМ связана с особенностями их строения. Благодаря упорядоченности структуры УВ в единице объема их активированных форм содержится большое количество

мезо- и микропор, а последние расположены перпендикулярно оси волокна и доступны непосредственно и внешней поверхности, что обеспечивает их большую кинетическую активность по отношению к сорбируемым веществам в сравнении с гранулированными углеродными сорбентами.

Развитие пористой структуры в углеродных материалах может быть обеспечено не только за счет воздействия (травления извне) газообразными или жидкими агентами, но в результате химического взаимодействия полимерной матрицы волокна с предварительно введенными агентами. Формирование пористой структуры волокон на стадии карбонизации может быть обусловлено образованием летучих газообразных веществ – продуктов пиролиза полимерной матрицы или специально введенного полимерного агента.

1.6. Полимерные электролиты

Твердые полимерные электролиты, представляющие собой системы типа полимер-соль, являются перспективными электролитическими материалами для различных электрохимических устройств. В таких системах полимер ведет себя как макромолекулярный растворитель, вступая в координационное взаимодействие с ионами соли [55-59].

Начиная с 1993 г. компания Daimler Chrysler (бывший Daimler-Benz) проводит испытания двигателя на топливных элементах NECAR (NEW Elektrik Car). Используя различные виды топлива, компания уже представила четыре поколения транспортных средств, причем последним явилось пассажирское транспортное средство на топливных элементах, базирующееся на автомобиле класса «А» этой компании.

Компания Ballard Power System в Бернаби, Британская Колумбия, Канада, разработала комплект топливных элементов, которые развивают мощность 25 кВт (трех таких комплектов достаточно, чтобы привести в действие Седан) и работают при 85°C. У Ballard есть контракты на научные исследования. А также на инвестиции, с основными производителями автомобилей на общую сумму более 1 млрд долл. Ballard объединил свои

усилия с филиалом электрической компании Нью-Джерси с тем, чтобы осуществить запуск в серийное производство стационарных блоков по выработке тепловой и электрической энергии на топливных элементах.

Правительство США владеет (и эксплуатирует) 30 блоками совместного производства тепловой и электрической энергии на топливных элементах – самый большой парк топливных элементов. Из пяти департаментов на уровне кабинета министров, инвестирующих более 100 млн. долл. В год на исследование топливных элементов и демонстрационные программы, более всего приходится на Министерство энергетики США – около 80 млн. долл. Правительства Канады, Японии и Германии способствуют развитию топливных элементов путем налоговых льгот, займов по низкий процент и дотаций.

Города Чикаго, Ванкувер и Осло проводят натурные испытания городских автобусов, работающих на топливных элементах. На улицах Лондона проходят испытания такси, работающие на щелочных топливных элементах.

Космические корабли НАСА используют щелочные топливные элементы для производства приблизительно 45 кВт энергии. Данные элементы – очень дорогие.

Компания Toshiba разработала торговый автомат, работающий на 10-киловаттном топливном элементе, использующем сжиженный нефтяной газ.

Исследователи Северо-западного университета, Иллинойс, разработали экспериментальные топливные элементы, работающие непосредственно на природном газе.

Ученые Коракулинского университета в Токио разработали жидкое топливо, которое, как сообщается, состоит из металлов и водорода; она может снабжать топливные элементы водородом без применения топливного реформатора.

Две компании Fuel Cell Energy (ранее Research Corporation) и Batli Iron Works объединили свои усилия в разработке электростанции на топливных элементах для военно-морского флота.

Таблица 1.2

Выбросы от транспортных средств, работающих на водородных топливных элементах, и электрических автомобилей, работающих на аккумуляторных батареях, по сравнению с выбросами от традиционных транспортных средств

Транспортное средство	Контролируемые загрязнители					Парниковые газы
	Неметалловые органические газы	Оксид углерода (CO)	Окси азота (NO _x)	Окиси серы (SO _x)	Твердые частицы	
Базовый уровень: Двигатели внутреннего сгорания на бензине (грамм на километр)	0,43	3,81	0,28	0,035	0,01	282,5
Электрические транспортные средства на аккумуляторных батареях	-95	-99	-56	321	1153	-37
Электрические транспортные средства на топливных элементах (сжатый водород, образуемый за счет природного газа)	-100	-100	-100	-100	-100	-37
Электрические транспортные средства на топливных элементах (сжатый водород, образуемый за счет солнечной энергии)	-100	-100	-100	-100	-100	-65
Электрические транспортные средства на топливных элементах или аккумуляторных батареях (водород,	-100	-100	-100	-100	-100	-100

образуемый непосредственно за счет солнечной энергии)						
---	--	--	--	--	--	--

Главным преимуществом топливных элементов их высокий КПД (35-85 %), низкий уровень шума и экологичность (табл. 1.2).

Технология топливных элементов нуждается в дальнейшем совершенствовании с тем, чтобы повысить их производительность, снизить затраты и, таким образом, сделать топливные элементы конкурентоспособными относительно других энергетических технологий. Множество научных коллективов занимается проблемой снижения стоимости и повышения эффективности топливных элементов. Следует отметить, что когда рассматриваются затратные характеристики энергетических технологий, сравнения должны проводиться на основе всех составляющих технологических характеристик, включая капитальные эксплуатационные расходы, выбросы загрязняющих веществ, качество энергии, долговечность, вывод из эксплуатации и гибкость.

Различают следующие типы топливных элементов:

Фосфорная кислота: Это – наиболее коммерчески развитый тип топливного элемента. Он нашел широкое применение во многих областях: больницах, пансионатах для престарелых, гостиницах, офисных зданиях, школах, вспомогательных и терминалах аэропортов. Топливные элементы на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40% или около 85% (если пар, который производит этот топливный элемент, используется для совместного производства тепла и электричества) в сравнении с 30% КПД наиболее эффективного двигателя внутреннего сгорания. Рабочие температуры находятся в пределах 200°C.

Топливные элементы могут также использоваться и на больших транспортных средствах, таких как автобусы и локомотивы.

Протонообменная мембрана (НОМ): Эти элементы работают при относительно низкой температуре (около 100°C), имеют высокую плотность

энерговыделения, могут быстро изменять выходную мощность для удовлетворения меняющейся потребности в энергии и подходят малой грузоподъемности, для работы в таких условиях, где требуется быстрый запуск, например, автомобили.

Согласно заявлению Министерства энергетики США, «они являются первыми кандидатами на использование в транспортных средствах малой грузоподъемности, для обеспечения зданий электроэнергией и теплом и, возможно, в значительно меньших приложениях, таких как замена аккумуляторных батареек в видеокамерах».

Расплавленный карбамат: Топливные элементы на расплавленном карбонате обещают быть высокоэффективными в отношении КПД преобразования топлива в электричество, а также обладать возможностью потребления топлива на основе угля. Эти элементы работают при температуре около 650°C.

Твердые оксиды: Другим многообещающим топливным элементом является твердоокисный элемент, который может быть использован на больших мощных установках, включая промышленные и крупные центральные станции, вырабатывающий электричество. Некоторые разработчики считают, что твердоокисные топливные элементы могут также использоваться в автомобильном транспорте. В Европе готовится испытание установки в автотранспорте мощностью 100 кВт. В Японии уже вступили в строй два небольших блока мощностью 25 кВт. В системах на твердых оксидах вместо жидкого электролита обычно используется твердый керамический материал, что позволяет достичь рабочих температур до 980°C. КПД при выработке энергии может достигнуть 60 %. Один тип твердоокисных топливных элементов использует в своей конструкции массив метровых труб другие варианты – сжатый диск который напоминает крышку от жестяной банки из-под супа.

Щелочные элементы: уже давно используемые НАСА в космических полетах, эти топливные элементы работают с КПД до 70 %. В качестве

электроплита в них используется гидроксид калия. До недавнего времени они были слишком дорогими для коммерческого использования, но несколько компаний взялись за изучение проблемы снижения стоимости и повышения гибкости эксплуатационных характеристик.

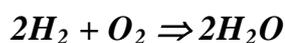
Другие топливные элементы: прямые метаноловые топливные элементы (ПМТЭ) являются относительно новыми членами семейства топливных элементов. Эти элементы похожи на ПОМ-элементы в том, что и в тех, и в других в качестве электролита используется полимерная мембрана. Однако в ПМТЭ анодный катализатор сам извлекает водород из жидкого метанола, при этом отпадает необходимость в топливном реформаторе. Ожидается, что КПД этого топливного элемента составит 40% и они будут, как правило, работать при температурах от 50 до 87°C. При более высоких температурах КПД будет выше. Регенеративные топливные элементы, привлекательны тем, что обеспечивают выработку электроэнергии в замкнутом цикле. Вода разлагается на водород и кислород с помощью установки для электролиза с питанием от солнечной батареи. Водород и кислород подаются в топливный элемент, который вырабатывает электричество, тепло и воду. Вода затем возвращается назад в установку для электролиза на солнечных батареях, и процесс начинается снова. В настоящее время НАСА и другие организации во всем мире проводят исследования с этими типами топливных элементов.

В настоящее время наибольший интерес представляют топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭТПЭ). В качестве топлива в ТЭТПЭ в основном используют увлажненные газы – водород и кислород (или воздух). В роли полимерного электролита выступает протопроводящая мембрана [81]. Водород поступает на одну сторону (анод), а кислород (воздух) на другую (катод). На каждом электроде происходят разные химические реакции. На аноде водород распадается на смесь протонов и электронов.

В некоторых топливных элементах электроды окружены катализатором, обычно выполненным из платины или других благородных металлов, которые способствуют протеканию диссоциации:



Суммарная реакция в топливном элементе:



где H_2 – двухатомная молекула водорода, форма, в которой водород присутствует в виде газа;

H^+ - ионизированный водород, т.е. протон;

e^- – электрон.

Работа топливного элемента основана на том, что электролит пропускает протоны через себя (по направлению к катоду), а электроны движутся к катоду по внешнему проводящему контуру. Это движение электронов и есть электрический ток, который может быть использован для приведения в действие внешнего устройства, подсоединенного к топливному элементу, такого как электродвигатель или лампочка. Это устройство обычно называется «нагрузкой».

С катодной стороны топливного элемента протоны (которые прошли через электролит) и электроны (которые прошли через внешнюю нагрузку) «воссоединению» и вступают в реакцию с подаваемым на катод кислородом с образованием H_2O .

Мембраны, используемые в ТЭПЭ должны обладать:

- низкой проницаемостью по кислороду и водороду;
- высокой смачиваемостью водой (для эффективной диссоциации кислот, а также образования гидратированной ионной фазы от одной стороны мембраны до другой);
- хорошим влагопоглощением при температуре выше 100°C ;

- высокой ионообменной емкостью, достаточной для достижения проводимости порядка 10^{-1} см^{-1} при температурах, близких выше 100 и ниже 0°C ;

- химической и механической стабильностью при работе в жестких условиях в течении длительного времени.

Авторами разработан твердый электролит, состоящий из диоксида циркония, стабилизирующего оксида металла, выбранного из группы оксидов кальция, магния, редкоземельных элементов или их смеси, и добавки оксида кобальта, двухвалентного или трехвалентного, указанные компоненты взяты в следующем соотношении, масс. %: диоксид циркония 75-97, оксид кобальта 0,01-1,55 (в пересчете на кобальт), стабилизирующий оксид металла – остальное до 100%. Способ изготовления твердого электролита включает смешение исходных компонентов, производимое методом химического соосаждения гидроксидов из водных или спиртовых растворов солей, в частности алкоголятов соответствующих металлов, их обжиг при температурах $450-900^\circ\text{C}$ с последующим помолом порошка. Сформированные заготовки изделий спекаются при температуре $1200-1400^\circ\text{C}$. Введение добавки кобальта может производиться при помоле предварительно смешанных и обожженных диоксида циркония и стабилизирующего оксида металла или их спекании.

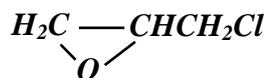
Коллективом разработан способ получения протонпроводящих мембран для высокотемпературных топливных элементов из бензимидазолзамещенных полибензимидазолов. Пленку полимера помещают на 24 часа в водный раствор, содержащий 50 % фосфорной кислоты. После этого извлеченную пленку высушивают фильтровальной бумагой до отсутствия на поверхности капельной влаги, а затем – в вакууме (0,1 мм рт.ст.) над P_2O_5 в течение 1 часа.

Глава II. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе выбраны:

1. Эпихлоргидрин (ЭХГ) (МРТУ 6-09-4225-87):



Бесцветная жидкость с запахом хлороформа. Растворяется в органических растворителях, в воде.

Молекулярная масса 92.52;

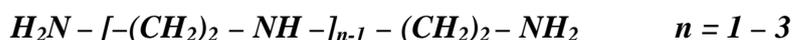
$T_{\text{воспл.}} = 26^\circ\text{C}$;

$T_{\text{плавления}} = -57^\circ\text{C}$;

$T_{\text{кип.}} = 116^\circ\text{C}$;

$T_{\text{самовоспл.}} -410^\circ\text{C}$.

2. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ-6-02-594-85):



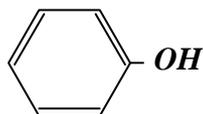
Смесь различных аминов. Маслянистая жидкость от светло-желтого до бурого цвета с резким затхлым запахом, хорошо растворяется в воде.

Невзрывоопасен.

$T_{\text{самовоспл.}} -360^\circ\text{C}$

$T_{\text{воспл.}} = 104^\circ\text{C}$;

3. Фенол (ГОСТ 23519-93):



Твердое белое кристаллическое вещество (в виде ромбических игл), обладает характерным и очень сильным запахом, плохо растворим в воде, хорошо растворяется в этаноле, эфирах, глицерине и других органических растворителях.

Молекулярная масса 94,1;

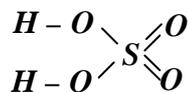
Плотность = 1,0545 г/см³;

$T_{\text{пл}} = 42,3^\circ\text{C}$;

$$T_{\text{кип.}} = 182^{\circ}\text{C};$$

На воздухе вследствие окисления принимает сначала розовую, а затем бурую окраску.

4. Серная кислота (ГОСТ 2184-77):



Бесцветная вязкая жидкость или моноклинные кристаллы.

Молекулярная масса 98,07;

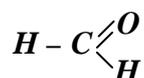
Плотность = 1,8305 г/см³;

$T_{\text{плавления}} = 10,31^{\circ}\text{C};$

$T_{\text{кип.}} = 279,6^{\circ}\text{C}$ с разложением.

Серная кислота смешивается с водой в любых пропорциях.

5. Формальдегид:



Бесцветный газ с резким раздражающим запахом, используется в виде 40%-ного водного раствора (40% водный раствор, ГОСТ 1625-89).

Молекулярная масса 30,03;

Плотность = 0,8153 г/см³;

$T_{\text{плавления}} = 92^{\circ}\text{C};$

$T_{\text{кип.}} = -19,2^{\circ}\text{C}.$

Формальдегид хорошо растворяется в воде, спиртах, умеренно – в бензоле и эфирах; нерастворим в хлороформе, петролейном эфире.

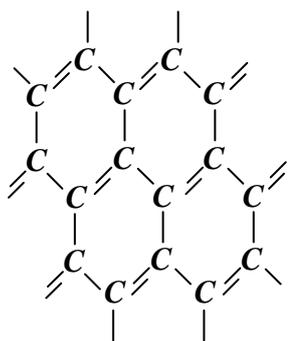
6. Дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72):

H₂O – бесцветная, прозрачная жидкость, без запаха, жесткость <0,005 мг-экв/дм³, щелочность <0,01 мг-экв/дм³. Концентрация ионов водорода (pH) ≈ 5,4-6,6.

Допускается содержание в воде следующих веществ: кальций в виде Ca²⁺ - 1,0%; нитраты – 0,2%; хлориды – 0,02%; сульфаты и пересчете на SO₄²⁻

0,5%; аммиак и аммонийные соли в пересчете на NH_4^+ - 0,05%; сухой остаток – 5,0%; остаток после прокаливания – 1,0%.

7. Углеродное волокно



Плотность $\rho = 1,7-1,8 \text{ кг/см}^3$

Относительная прочность, $\alpha = 2,5-4 \text{ ГПа}$

Относительное удлинение при разрыве = 0,5-1,1%

Модуль упругости, $E = 230 \text{ ГПа}$

Водопоглощение, $W = 0,39-0,55 \%$

Твердость, $T = 632 \text{ МПа}$

2.2. Методы исследования

2.2.1. Метод подготовки к испытанию материалов «Поликон К» (ГОСТ 17553-72)

Подготовка к испытанию заключается в переводе волокнистых катионообменных материалов в водородную форму.

От катионообменного материала отделяют образец около 7 г, помещают в стеклянную колбу с притёртой пробкой и заливают 100 мл раствора HCl , затем колбу плотно закрывают и устанавливают на магнитную мешалку. Раствор соляной кислоты над образцом через каждые 30 минут перемешивания заменяют новым. Через 3 часа (время взаимодействия образца с раствором) образец промывают 10-15 порциями дистиллированной воды по 100 мл. следующие порции перемешивают по 30 минут. Затем от каждой порции отбирают по 50 мл промывной воды, сливают в колбу и определяют pH. Промывку образца проводят до нейтральной реакции.

Промытый образец хранят в дистиллированной воде. Срок хранения не ограничен, но непосредственно перед проведением испытания образец должен быть промыт дистиллированной водой до нейтральной реакции по смешанному индикатору.

2.2.2. Определение полной обменной емкости «Поликон К» (ГОСТ 17552-72)

С поверхности образцов в течение 10 – 15 сек фильтровальной бумагой (ГОСТ 12026-66) удаляли избыток влаги. От образцов отделяли часть массой около 2 г, помещали ее в чистую сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл и взвешивали с точностью до 0,0002 г. Затем в колбу пипеткой вносили 100 мл 0,1 н. NaOH. Колбу плотно закрывали и устанавливали на встряхиватель марки «EIran». Содержимое колбы перемешивали 1 ч. Раствор над образцом сливали в чистую сухую колбу с притертой пробкой, отбирали пипеткой по 25 мл раствора и переносили в две колбы вместимостью 250 мл. В каждую колбу добавляли по 3 капли смешанного индикатора и оттитровывали 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски от зеленой к синей. Полную обменную емкость анионита рассчитывали по формуле:

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

где 100 – объем точно 0,1 моль/дм³ раствора NaOH, см³; V₁ – объем точно 0,1 моль/дм³ раствора HCl, израсходованного на титрование, см³; G₁ – масса образца, г.

2.2.3. Метод подготовки к испытанию материалов «Поликон А» (ГОСТ 17553-72)

Подготовка к испытанию заключается в переводе волокнистых анионообменных материалов и гидроксильную форму.

От анионообменного материала отделяют образец около 7 г, помещают в стеклянную колбу с притёртой пробкой и заливают 100 мл раствора NaOH,

затем колбу плотно закрывают и устанавливают на магнитную мешалку. Раствор гидроксида натрия над образцом через каждые 30 минут перемешивания заменяют новым. Через 5 часов (время взаимодействия образца с раствором) образец промывают 10-15 порциями дистиллированной воды по 100 мл. следующие порции перемешивают по 30 минут. Затем от каждой порции отбирают по 50 мл промывной воды, сливают в колбу и определяют рН. Промывку образца проводят до нейтральной реакции.

2.2.4. Определение полной обменной емкости «Поликон А» (ГОСТ 17552-72)

С поверхности образцов в течение 10 – 15 сек. фильтровальной бумагой (ГОСТ 12026-66) удаляли избыток влаги. От образцов отделяли часть массой ≈ 2 г, помещали ее в чистую сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл и взвешивали с точностью до 0,0002 г. Затем в колбу пипеткой вносили 1000 мл 0,1 н. HCl. Колбу плотно закрывали и устанавливали на встряхиватель марки «EIran». Содержимое колбы перемешивали 1 ч. Раствор над образцом сливали в чистую сухую колбу с притертой пробкой, отбирали пипеткой по 25 мл раствора и переносили в две колбы вместимостью 250 мл. В каждую колбу добавляли по 3 капли смешанного индикатора и оттитровывали 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски от синей к зеленой. Полную обменную емкость анионита рассчитывали по формуле:

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

где 100 – объем точно 0,1 моль/дм³ раствора HCl, см³; V₁ – объем точно 0,1 моль/дм³ раствора NaOH, израсходованного на титрование,

G₁ – масса образца, г.

2.2.5. Метод инфракрасной спектроскопии

Для изучения взаимодействия компонентов композиций применяли метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), выполняемый на приборе «Spekord» с приставкой «MIR-4» с призмой KRS-5 с 18 отражениями. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия. Исследования проводили в области длин волн 500-35000 см⁻¹, ширина щели равна 3 мкм.

2.2.6. Метод оптической микроскопии

Микроскопические исследования проводились на микроскопе МИМ-7 в прямом свете, с увеличением 240. съемку проводили на пленку «Konica» с чувствительностью 200.

2.2.7. Метод определения степени набухания

Навеска образца массой 1 г заливается 10,0 мл растворителя и выдерживается в течение 24 часов. Затем растворитель сливается. С поверхности образцов за 10-15 сек фильтровальной бумагой (ГОСТ – 1206-66) удаляется избыток влаги. Образец взвешивается с точностью до 0,0004.

Степень набухания рассчитывается по формуле:

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

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

2.2.8. Метод капиллярного поднятия

Метод позволяет оценить способность смачиванию волокнистых наполнителей жидкостями на приборе катетометр КМ- 8. принцип работы прибора основан на сравнении измеряемой длины объекта путем последовательного визирования.

Образец погружался в мономеризационный раствор и помощью катетометра проводились замеры подъема границы смачивания с определенным временным интервалом до установления предельной высоты подъема раствора с точностью =0,001 мм. По полученным данным строились

кинетические кривые смачивания и пропитки в координатах: высота подъема – время наблюдения, и определяли высоту подъема жидкости.

2.3. Ускоренный метод определения СПАВ в воде (РД 204.2.09.1-91)

Реактивы:

1. Перекись водорода – 3%-ный раствор.
2. Фосфатный буферный раствор: растворяют 1 г ч.д.а. двузамещенного фосфата натрия (безводного) в дистиллированной воде, доводят рН до 10 добавлением раствора едкого натрия, разбавляют раствор дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают.
3. Нейтральный раствор метиленового синего: растворяют 175 мг метиленового синего в дистиллированной воде, объем доводят до 1000 мл.
4. Хлороформ (ч.д.а).
5. Раствор серной кислоты: 3 мл концентрированной серной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1000 мл.

Методика анализа заключается в следующем: в пробирку вместимостью около 20 мл (предпочтительно градуированную) вносят 10 мл исследуемой воды и последовательно прибавляют при перемешивании по 1 мл перекиси водорода, фосфатного буферного раствора, нейтрального раствора метиленового синего. Затем добавляют 3 мл хлороформа, осторожно перемешивают в течение одной минуты и приливают 1 мл раствора серной кислоты. После тщательного перемешивания в течение одной минуты хлороформному слою дают отстояться и затем нижний слой из пробирок отбирают в кювету и колориметрируют на ФЕКе.

При колориметрировании в пробирках окраску необходимо сравнивать на фоне белого листа бумаги. Поскольку окраска стандартной шкалы малоустойчива необходимо пользоваться свежеприготовленной шкалой.

Чувствительность метода 0,5-0,1 мг/л, наименьшая анализа получается в области концентраций 0,1-0,8 мг/л, которая является реальной для водоёмов. При анализе сточных вод, содержащие более высокие концентрации СПАВ, необходимо соответствующее их разбавлять,

используя стеклянную посуду с притертыми пробками. Применяется красный светофильтр.

Концентрация определяется по колебровочному графику после измерения оптической плотности анализируемой воды.

2.3.1. Методики определения влаги и летучих

Метод основан на фиксировании массы образца на различных стадиях технологического процесса. Для этого берутся модели образца с точно фиксированной массой навески волокна и мономеризационного состава, испытание проводят в алюминиевых ванночках одинакового объема фиксированной массы. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до пятого знака после запятой. Массы модифицированных образцов фиксируют в охлажденном состоянии проведения каждой стадии техпроцесса. Количество влаги и летучих рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\text{потери} \cdot 100}{\Delta m_{\text{мс}}}$$

где $\Delta m_{\text{мс}}$ – масса мономеризирующего состава.

2.3.2. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

Области интенсивного тепловыделения и мощность тепловых эффектов при нагреве образцов волокон, пресс-материалов изучали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе ДСК-500, разработанном на химическом факультете СамГТУ, с использованием интерфейсного программного обеспечения LSK Tool. Образцы, массой 0,01 г, нагревались от 20° до 500°С со скоростью 8 град/мин. Прибор калибровали в эталонному олову. Точность расчета АН составила – 10 кал/г.

2.4. Измерение электропроводности мембран с помощью пинцетной ячейки

Электропроводность мембран является одной из важнейших ее характеристик, необходимых как для технологических расчетов, так и для расчетов ее кинетических свойств. Имеется большое количество конструкций ячеек и измерительных схем для измерения сопротивления мембран. В

данной работе измерения электропроводности мембран проводились разностным методом с использованием ячейки-«пинцета», состоящей из двух симметричных частей, схема которой представлена на рис. 2.2.3. При определении проводимости ионообменных пленок разностным методом измеряется сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе, и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны. Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны и не включает переходных границ электрод – раствор. Измерение сопротивления в ячейке проводилось с помощью моста переменного тока Е7-13 на частоте 1 кГц. Проведен анализ ошибок измерений этого метода. Систематическая ошибка связана с ошибкой расчета сопротивления раствора между электродами: в этом расчете полагается, что плоскости электродов параллельны друг другу, что, вообще говоря, не соответствует действительности. Согласно оценкам, удельная электропроводность мембран определяется данным методом с ошибкой, не превышающей 5%, при концентрации $0,05 \leq C \leq 3M$ для достаточно толстых мембран типа МК-4-, МА-40. для тонких гомогенных мембран (типа СМХ, СМ-1) соответствующий такой же ошибке диапазон концентраций сужается: $0,05 \leq C \leq 3M$. с разбавлением раствора ошибка измерений возрастает. Случайная ошибка возрастает из-за того, что сопротивление мембраны становится слишком малым по сравнению с сопротивлением между электродами.

2.4.1. Метод эталонной порометрии

Для исследования пористой структуры хемосорбентов использовали метод эталонной порометрии, разработанный в институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН доктором химических наук Вольфковичем Ю.М.

Сущность метода эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительно влагосодержания для образца в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая

предварительно была снята независимым методом, например, ртутной порометрии или капиллярной конденсации.

Обработку экспериментальных данных осуществили методом математической статистики. Целью статистической обработки данных является определение с известной степенью надежности изучаемых характеристик объекта исследования на основании конечного числа образцов. Статистическую обработку результатов эксперимента проводили по ГОСТ14359-69.

Глава III. Обсуждение результатов

3.1. Изучение процессов синтеза и формирования ионитовых матриц хемосорбционных материалов на углеродных волокнистых наполнителях

Развитие промышленности, успехи химии в области органического синтеза привели к тому, что перед человечеством остро встала проблема охраны окружающей среды и ее защиты от последствий собственной деятельности.

На одном из первых мест загрязнение водного бассейна соединениями азота, фтора, серы и хлора. Водоемы подвергаются загрязнению соединениями цинка, меди, ртути, а также целым рядом органических веществ, таких как СПАВы, фенолы, масло-, нефтепродукты и т.д., нарушающих природный баланс водной среды.

В связи с этим, для осуществления радикальных методов защиты окружающей среды возникает необходимость создания новых, наряду с уже известными, высокоэффективных хемосорбционных материалов для извлечения антропогенных загрязнений из промышленных и бытовых стоков.

На кафедре химической технологии Энгельсского технологического института был разработан новый класс хемосорбентов – композиционные хемосорбционные волокнистые материалы «Поликон», которые получают по малостадийной технологии методом поликонденсационного наполнения, когда синтез и формирование полимерных матриц протекает в структуре и на поверхности волокон при повышенных температурах и атмосферном давлении.

Материалы «Поликон» различаются по типу фиксированных ионов и по типу противоионов (в зависимости от знака противоионов): анионообменные материалы «Поликон А» с эпоксидиановой полимерной матрицей и катионообменные «Поликон К» с фенолсульфокатионитовой матрицей. Выбор волокнистых наполнителей зависит от их устойчивости к

среде мономеров и температурно-временным параметрам технологического процесса.

Композиционные хемосорбционные волокнистые материалы «Поликон» полученные на полиакрилонитрильном волокнистом наполнителе использовались для водоподготовки, очистки промышленных стоков, при этом были достигнуты высокие показатели степени очистки сточных вод производства моющих средств, сопоставимые с существующими аналогами.

Преимущество материалов «Поликон» заключается в том, что они обладают высокой скоростью сорбции, особенно на начальных стадиях процесса, обеспечивая сорбцию без дополнительных энергетических затрат; обладают высоко развитой поверхностью, что позволяет уменьшить сопротивление фильтрующего слоя, повысить стабильность очистки, упростить конструкции фильтров, уменьшить энергоёмкость и водопотребление. Они имеют пространственную трёхмерную структуру, обладающую высокой гидролитической устойчивостью, благодаря чему возможно многократное их использование в сорбционных процессах.

Для повышения электропроводности и сорбционных характеристик композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон», в частности при очистке сточных вод от нефтепродуктов, было предложено использовать в качестве волокнистого наполнителя углеродные волокна. Анализ литературы показал, что поглощательная способность углеродных волокнистых материалов по масло- и нефтепродуктам может достигать 70 г/г.

Сочетание различных видов волокнистых наполнителей и ионообменных матриц позволяет создавать материалы «Поликон» с широким диапазоном свойств, при этом наблюдается взаимное влияние связующего с волокнистым наполнителем. Исследования показали, что использование волокон различной химической природы (ГЦ, ПАН, ПКА, ПП) позволяет влиять на скорость и глубину процесса синтеза и отверждения, т.е. на

процесс формирования структуры полимерной матрицы: что в свою очередь сказывается на комплексе эксплуатационных характеристик.

Предлагаемые волокнистые системы отличаются по структуре поверхности, характеризующейся различным ориентационным порядком и пористостью, поэтому, для выбора технологических параметров стадии пропитки при получении материалов «Поликон», необходимо учитывать скоростные и количественные характеристики смачивания армирующих систем мономеризационным составом сульфокатионита (рис. 3.1.).

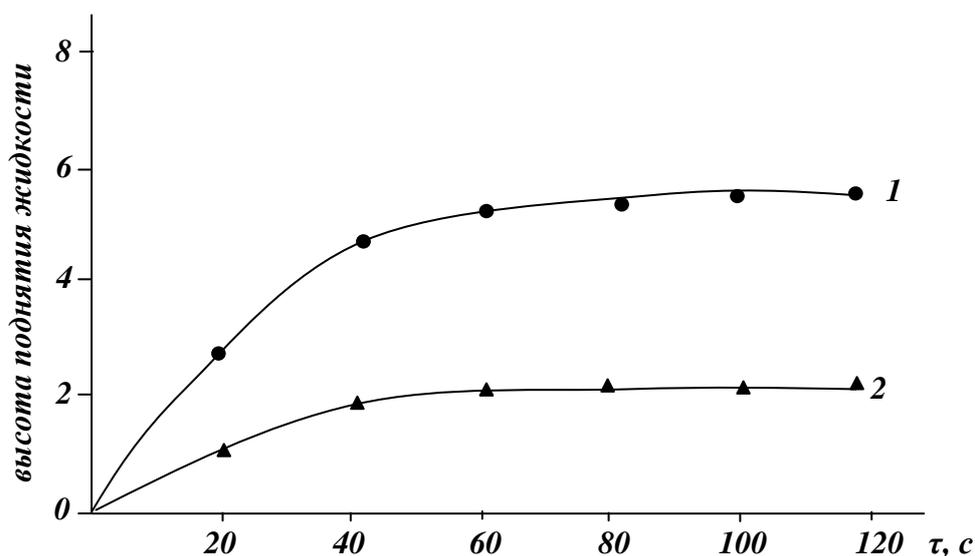


Рис. 3.1 Кинетические кривые смачиваемости мономеризационным составом сульфокатионита:

1-углеродный волокнистый материал; 2 – полиакрилонитрильное волокно

Проведенные исследования показали, что высота поднятия мономеризационного состава на углеродном волокне в 2,5 раза выше чем на полтиакрилонитрильном волокне, а максимально сорбируемое количество мономеров больше на 30%. Высокая сорбционная способность углеродных волокон связана с особенностями их строения.

Благодаря упорядоченности структуры УВ в единице объема их активированных форм содержится большое количество мезо- и микропор, а последние расположены перпендикулярно оси волокна и доступны

непосредственно с внешней поверхности, что обеспечивает их высокую кинетическую активность по отношению к сорбируемым веществам.

При сочетании в одном материале высоких селективных и сорбционных свойств, а также высокой устойчивости и агрессивным средам (мономеризационный состав) и термообработке, появляется возможность использования углеродных волокон в качестве волокнистых наполнителей композиционных хемосорбционных волокнистых материалов.

Химическая природа волокна, на поверхности и в структуре которого происходит синтез ионообменного материала, влияет на кинетику процесса получения и свойства материалов. Данная способность волокон характеризуется физико-химической активностью и связана с возможностью взаимодействия реакционно-способных групп волокон, имеющих различную химическую природу, с функциональными группами ионитовой матрицы. Кинетический фактор физико-химической активности отражает изменение подвижности макромолекул, которая может проявлять себя как в процессе формирования, так и в сформированной ионитовой матрице, термодинамический – изменение свободной энергии системы (конформационного набора, энтропии, энтальпии); структурный – размер и плотность упаковки структурных элементов.

Характер влияния волокнистого наполнителя на процесс поликонденсации (ингибирующий или иницирующий эффект), в значительной степени зависит как от химической природы, так и от свойств поверхности волокна (от структуры и степени вытяжки, удельной поверхности и т.п.). В результате чего, сформированные структуры ионообменных матриц могут различаться по плотности упаковки макромолекул, густоте сшивок и жесткости образовавшихся сеток.

Для изучения кинетики и термодинамики происходящих процессов был использован метод дифференциально – сканирующей калориметрии (рис. 3.2.).

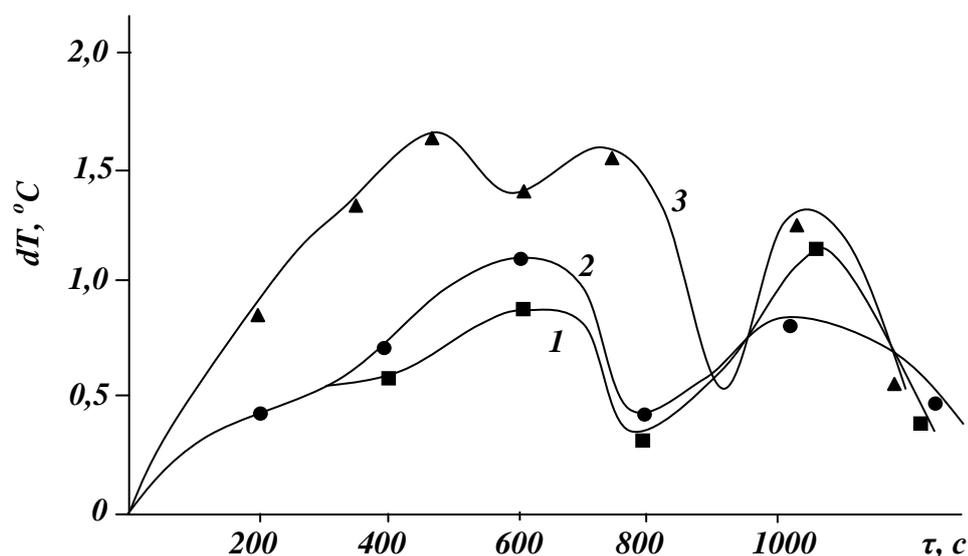


Рис. 3.2. Влияние природы волоконистого наполнителя на процесс синтеза фенолсульфокатионитовой полимерной матрицы:

1 - на стеклянной подложке; 2 – на полиакрилонитрильном волокне; 3 – на углеродном волокне

Проведенные исследования показали, что на углеродном волоконистом наполнителе процессы синтеза и формирования полимерной матрицы, в структуре и на поверхности волокна, протекают в более высокой начальной скоростью. Процессы сопровождаются ΔH (табл. 3.1.) при синтезе катионообменного материала зафиксированы температурные максимумы ($T_{\text{макс}}$) при 45° и 65°C . Наличие двух пиков связано с особенностями строения, когда синтез проходит в радиально расположенных порах и межволоконном пространстве углеродного наполнителя. Процесс отверждения проходит в узком температурном интервале и сопровождается увеличением теплового эффекта 1710 Дж/г, что предполагает формирование более разветвленной пространственной структуры полимерной матрицы.

Таблица 3.1.

Влияние волокнистого наполнителя на формирование полимерной матрицы материалов «Поликон К»

Волокнистые наполнители, обработанные мономеризационным составом сульфокатионита	Синтез		Отверждение		$\Sigma\Delta H$, Дж/г
	$\frac{T_{н}-T_{к}}{T_{\max}}$, °С	ΔH , Дж/г	$\frac{T_{н}-T_{к}}{T_{\max}}$, °С	ΔH , Дж/г	
МС	$\frac{38-51}{45}$	1490	$\frac{59-100}{90}$	590	2080
ПАН волокно	$\frac{36-60}{46}$	1810	$\frac{61-100}{85}$	1150	2960
УВ волокно	$\frac{30-85}{45,65}$	1840	$\frac{85-100}{75}$	1950	3790

При синтезе анионитовой матрицы (табл.3.2) также отмечено влияние волокнистого наполнителя на формирование полимерной структуры.

Таблица 3.2.

Влияние волокнистого наполнителя на формирование полимерной матрицы материалов «Поликон А»

Волокнистые наполнители, обработанные мономеризационным составом сульфокатионита	Синтез		Отверждение		$\Sigma\Delta H$, Дж/г
	$\frac{T_{н}-T_{к}}{T_{\max}}$, °С	ΔH , Дж/г	$\frac{T_{н}-T_{к}}{T_{\max}}$, °С	ΔH , Дж/г	
МС	$\frac{30-90}{75}$	1030	$\frac{59-86}{100}$	860	1890
ПАН волокно	$\frac{30-90}{70}$	1520	$\frac{61-89}{90}$	1014	2560
УВ волокно	$\frac{30-85}{45,65}$	1840	$\frac{80-100}{75}$	1260	3100

Так, проведение синтеза анионита на углеродном волокне протекает при более низкой температуре, температура максимума тепловыделения снижается на 10°С с одновременным увеличением теплового эффекта на 64%. Температурный максимум T_{\max} проявляется раньше, при более низкой температуре процесса.

Углеродное волокно инициирует процессы синтеза и формирования ионитовой матрицы, которые протекают при меньшей температуре и с более высокой скоростью, что позволяет изменить ранее отработанные температурно-временные параметры получения материалов «Поликон».

Учитывая полученные данные по смачиванию углеродного волокна мономеризационным составом, а также его влияние на скорость синтеза и формирования полимерных матриц, были выбраны параметры технологического процесса, приближенные к оптимальным. Так, при ведении процессов на УВ наполнителях уменьшается продолжительность пропитки и синтеза на 10 мин., а также снижается температура синтеза на 10^oC соответственно (табл.3.3).

Таблица 3.3.

Параметры технологического процесса получения КХВМ «Поликон»

Материал	Пропитка		Синтез		Дополиконденсация	
	T, °C	t, мин	T, °C	t, мин	T, °C	t, ч
«Поликон» на ПАН	57	30	90	30	100	24
«Поликон» на УВ	57	20	80	30	100	24

Были наработаны опытно – лабораторные партии материалов «Поликон» с углеродным волокнистым наполнителем и изучен ряд основных эксплуатационных полученных материалов (табл. 3.4).

Таблица 3.4.

Свойства КХВМ «Поликон»

Материалы	Активные группы	Обменная ёмкость, мг-экв/г _{наб}	Влагоёмкость, г Н ₂ О/ г _{наб}	Разрушающее напряжение при разрыве МПа	
				Материал в сухом состоянии	Материал в набухшем состоянии
«Поликон А» на ПАН	-NH ₂ , =NH	2,8	0,58	6	12
«Поликон		3,0	0,65	10	16

А» на УВ					
«Поликон К» на ПАН	-SO ₃ H -ОН	2,6	0,17	9	14
«Поликон К» на УВ		2,9	0,19	13	19

Использование углеродного волокна в качестве наполнителя материалов «Поликон» улучшает физико-механические и сорбционные характеристики.

Учитывая, что введение углеродного волокна влияет на формирование полимерной матрицы, необходимо определить степень набухания получаемых материалов, так как набухание является одной из характеристик структуры полимерного каркаса, влияющее на равновесие и кинетику ионного обмена. При введении ионита в неорганическую или органическую жидкость происходит более или менее значительная сольватация противоионов и фиксированных ионов с одновременным увеличением объёма, т.е. набуханием полимера. При набухании материалов вследствие гидратации коионов и противоионов, происходит образование гидрофильных пор в волокнистой структуре, которые отвечают за быструю доставку ионов к порам в фазе геля, где происходит ионный обмен, а также за быстрый отвод продуктов.

Набухание ионитов зависит от природы матрицы, количества в степени ионизации функциональных групп, природы противоионитов. Концентрации внешнего раствора, природы растворителя и др.

Отмечено, что степень набухания катионообменных материалов сформированных на УВ наполнителе на 20-40% выше, чем у материалов получаемых на ПАН волокне, что позволяет говорить об образовании межцепной проницаемости полимерной матрицы, при этом не наблюдается процесса деструкции материала (рис. 3.4).

Анионообменные материалы, полученные с использованием в качестве наполнителя УВ на основе ПАН и на основе ГЦ, отличаются более высокой

степенью набухаемости по сравнению с материалами наполненными ПАН (на 40 – 80% соответственно).

Высокая степень набухания материалов «Поликон» на углеродном волокне обеспечивает высокую скорость диффузии ионов и течение ионного обмена.

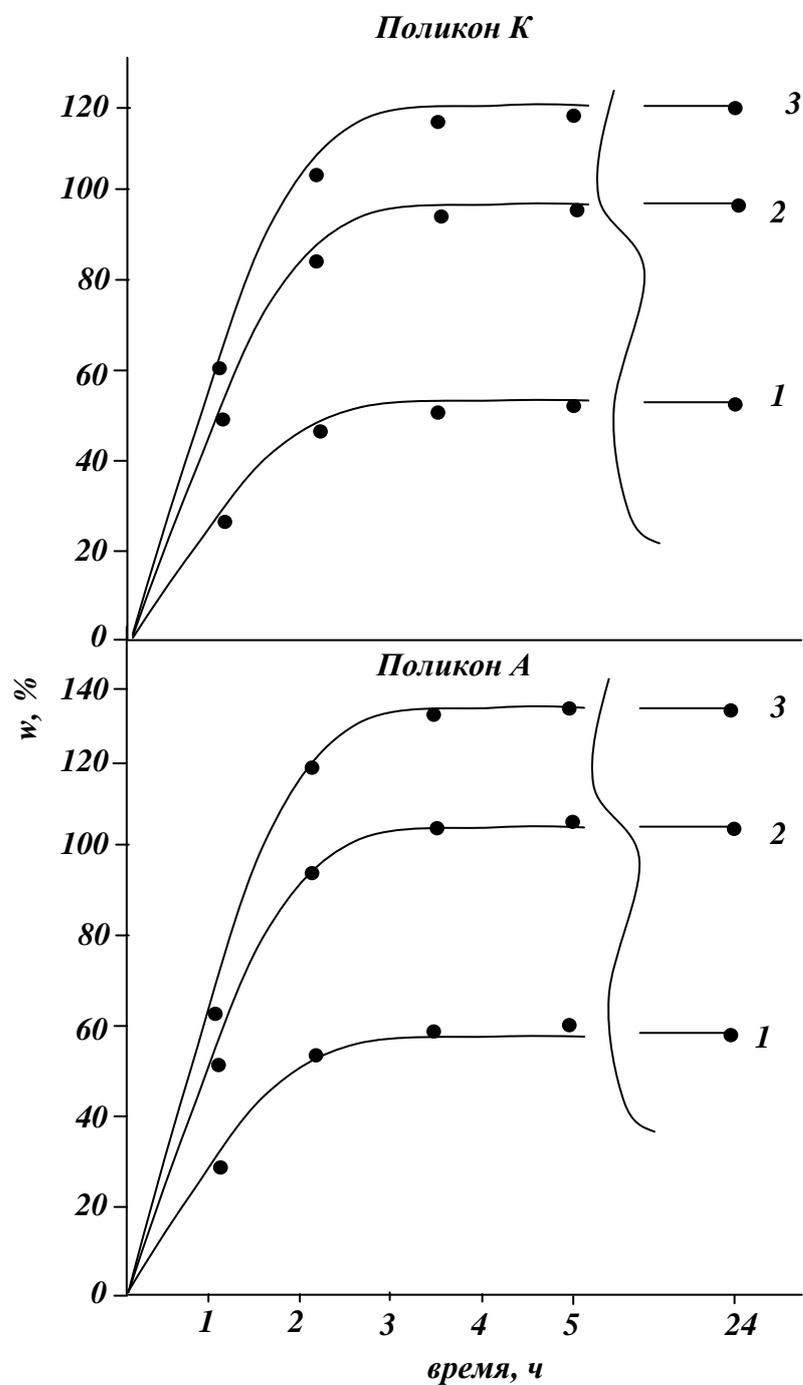


Рис. 3.3. Кинетика набухания материалов «Поликон»:

1 – на полиакрилонитрильом волокне; 2 – на углеродном волокне на основе ПАН; 3 – на углеродном волокне на основе ГЦ

Для изучения влияния углеродного волокна на формирование пористой структуры полимерной матрицы разработанных материалов был использован метод эталонной порометрии (МЭП). Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая предварительно была снята независимым методом.

Проведенный эксперимент показал, что при синтезе материала на углеродном волокне, на поверхности и в объеме материала образуются поры с r от $0 + 0,4$ нм, незначительное количество – до 2 нм. и мезопоры с r от $3,8 + 4,4$ нм. При этом формируется структура, в объеме которой отмечается присутствие отдельных сквозных каналов. Тогда как, при синтезе полимерной матрицы на ПАН волокне образуются закрытые поры r от $0 + 1$ нм.

Получаемые хемосорбционные углероднаполненные материалы являются макропористыми, что позволяет использовать их в условиях высоких скоростей водного потока.

На основе полученных данных по структуре и свойствам разработанных материалов, а также проведенного анализа литературы, можно ожидать высокую степень очистки сточных вод материалами «Поликон» на углеродном наполнителе от нефтепродуктов (табл. 3.5).

Таблица 3.5.

Эффективность очистки сточных вод

Загрязнения	Неочищенные стоки	ПДК	Биологическая очистка		Очистка материалами «Поликон»			
					на ПАН		на УВ	
					С, мг/дм ³	%	С, мг/дм ³	%
Нефтепродукты	2,0	0,1	0,106	95	0,01	95,2	0,025	99,7
СПАВ	3,3	0,15	0,11	96,6	0,09	98,2	0,09	97,9

Взвешенные вещества	104,9	8,0	7,5	92,8	5,5	99,1	5,7	99,9
---------------------	-------	-----	-----	------	-----	------	-----	------

Проведенные исследования по эффективности очистки сточных вод показали, что углеродонаполненные композиционные хемосорбционные волокнистые материалы «Поликон» отличаются более высокими и стабильными показателями степени очистки по нефтепродуктам и несколько ниже по СПАВ, чем материалы, полученные на ПАН волокне, однако степень очистки значительно выше чем ПДК.

Полученные результаты позволяют рекомендовать материалы «Поликон» для использования в многомолекулярных очистных установках на стадии доочистки.

3.2. Изучение структуры и свойств углеродонаполненных межканальных наполнителей «поликон»

В настоящее время при сверхтонкой очистке воды, разделении и концентрировании веществ используют безреагентный и ресурсосберегающий метод электродиализа. При электродиализе разбавленных растворов электролитов сталкиваются с высоким электрическим сопротивлением обрабатываемых растворов. Поэтому, многие научные коллективы занимаются разработкой межканальных наполнителей каналов обессоливания электродиализных установок с целью снижения энергоемкости процессов электродиализа.

Способом повышения электропроводности является использование межканальных наполнителей (гранулированных ионообменных смолы), при этом значительно увеличивается гидравлическое сопротивление и снижается скорость массопереноса. Для решения данной проблемы предлагалось использовать композиционные хемосорбционные материалы.

Учитывая особенности структуры полимерной матрицы и ранее проведенные исследования, показана принципиальная возможность применения углероднаполненных композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон» в качестве наполнителей каналов обессоливания электродиализных установок.

Данная диссертации посвящена исследованию влияния технологических параметров (табл. 4.1) на структуру и свойства листовых межканальных наполнителей «Поликон К».

Таблица 3.6.

Параметры технологического процесса получения КХВМ

Материал	Пропитка		Синтез		Дополикон-денсация		Давление
	Т, °С	г, мин	Т, °С	г, мин	Т, °С	г, н	Р, МПа
«Поликон К 0»	57	20	75	20	100	24	0,1
«Поликон К 1»	57	20	75	20	100	0,25	5
«Поликон К 2»	57	20	75	20	100	0,25	10

О характере структуры полимерной матрицы сформированной при различном давлении могут свидетельствовать результаты термогравиметрического анализа (рис. 3.4).

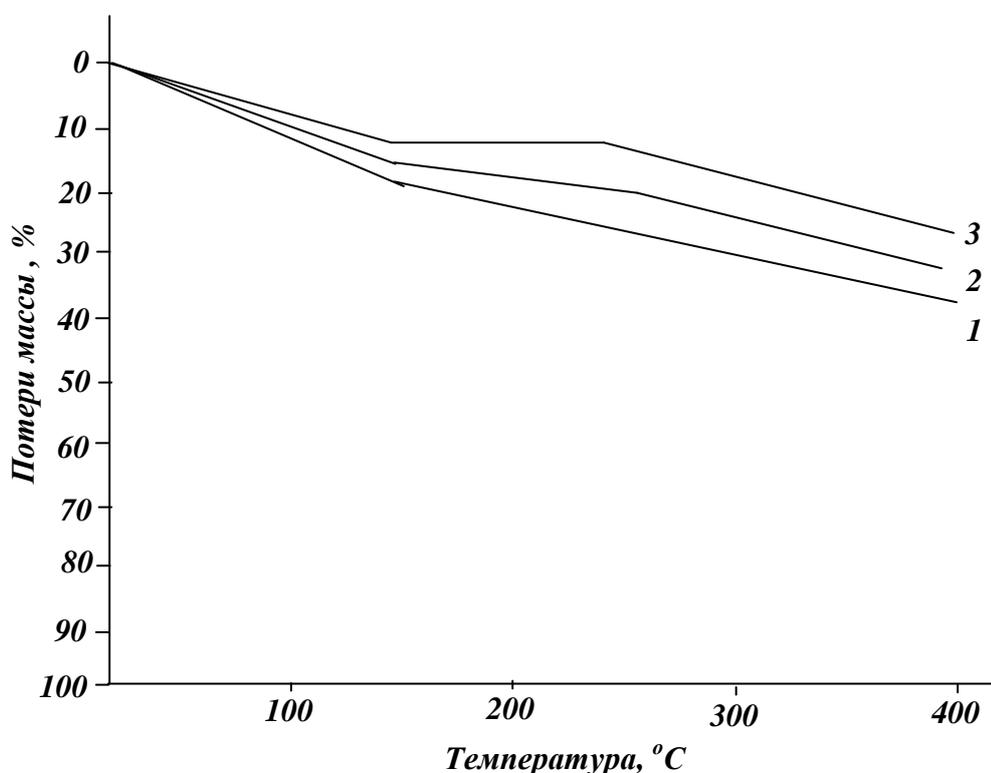


Рис. 3.4. Данные ТГА анализа, потери массы:

1 – «Поликон К 0», 2 – «Поликон К 1», «Поликон К2».

Анализ результатов показывает, что при увеличении давления прессования формируется более плотная, термостойкая структура полимерной матрицы, что выражается в снижении потерь массы в интервале температур от 0°С до 300°С. Хотя при этом показана возможность формирования в материалах «Поликон» сквозных каналов (рис. 3.5), отвечающих за быструю доставку воды и отвод продуктов, что обеспечит низкое гидравлическое сопротивление.

Исучено влияние технологических параметров на электропроводность материалов «Поликон 0», «Поликон К 1» и «Поликон К 2», отличающихся параметрами прессования (0,1,5 и 10 МПа соответственно). Наличие межканальных наполнителей не должно увеличивать энергозатраты процесса электродиализа. Ионообменные материалы являются многофазными системами в результате объединения в полимерной композиции полярных и неполярных компонентов. Сухие иониты являются диэлектриками с удельной электропроводностью $10^{-1}+10^{-5}$ См/м. Контакт с водой или

раствором электролита приводит к гидратации проивоионов, раздвижению полимерных цепей и образованию значительного объема гильрофильных пор. Это формирует рабочее состояние мембранной структуры, при этом электропроводность материала возрастает на 2-3 порядка в узком интервале влагосодержаний.

Измерения электропроводности МКН проводились разностным методом с использованием ячейки-«пинцета», состоящей из двух симметричных частей. При определении проводимости ионообменных пленок измеряется сопротивление ячейки с МКН, находящимся в равновесном растворе, и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без МКН. Разность этих двух измерений даст сопротивление МКН и не включает переходных границ электрод – раствор. Измерение сопротивлении в ячейке с раствором NaCl различной концентрации проводили с помощью место переменного тока E7-13 на частоте 1 кГц (рис. 3.5).

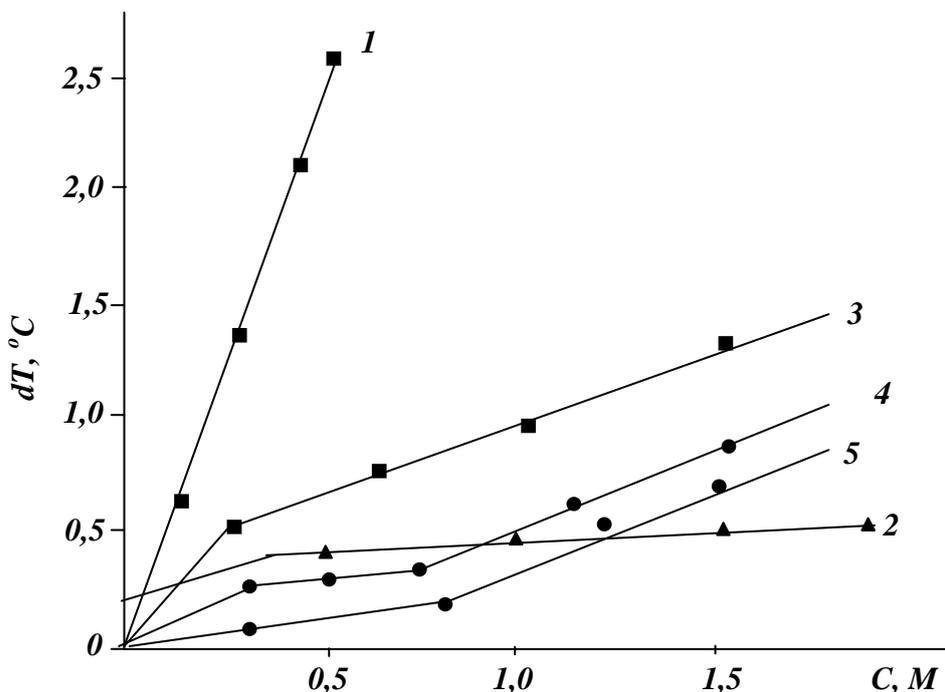


Рис. 3.5. Электропроводность мембран «Поликон К»:

1 – раствор NaCl; 2 – МК 40; 3 – «Поликон К 0»; 4 – «Поликон К 1»; 5 – «Поликон К 2»

Изучение концентрационных зависимостей электропроводностей от технологических параметров получения показало, что в сильно разбавленных растворах NaCl электропроводность материалов «Поликон К 0) сопоставима с энергопроводностью промышленной мембраны МК-40. при увеличении концентрации раствора выше 0,25 М электропроводность образца значительно возрастает. У материалов «Поликон К 1» и «Поликон К 2» электропроводность возрастает при концентрации растворов электролита выше 0,6 М.

Полученные данные можно объяснить тем, что при формировании материалов под давлением образуется более сшитая полимерная матрица, что согласуется с данными ТГА, тогда как условием перехода мембран в рабочее состояние является образование в структуре транспортных путей для процесса ионов и воды под действием внешнего электрического и концентрационного полей.

Для изучения пористой структуры межкапельных наполнителей «Поликон К» был использован разработанный в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН метод эталонной контактной порометрии (МЭКП). Согласно МЭКП позволяет исследовать пористую структуру в максимальном диапазоне радиусов пор приблизительно от 0,3—1 нм до 100-300 мкм, т.е. в интервале 5-6 порядков, что существенно больше, чем в других порометрических методах преимуществом метода является возможность получения кривых распределения объема и поверхности эффективных пор по радиусам в гидратированном состоянии, которое отвечает условиям эксплуатации ионитовых материалов, МЭКП дает возможность получения информации ионитовых материалов. МЭКП дает возможность получения информации о сорбционных свойствах, а именно изотермы сорбции и десорбции воды, а также кривой распределения воды (или другой жидкости) по величинам ее свободной энергии связи с материалом. Последняя кривая содержит информацию об энергетике связи воды с материалом. Важным преимуществом МЭКП перед другими порометрическими методами является

получение информации о гидрофобно- гидрофильных свойства. Получение такой информации для материалов «Поликон» является очень важным, поскольку количество воды и ее распределение в материале определяет структурные, механические, термодинамические и электрохимические свойства материала.

Из порометрических кривых распределения воды в материале V ($\text{см}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{г}$) по эффективным радиусам пор v (нм) можно рассчитать величину внутренней удельной поверхности S ($\text{м}^2/\text{г}$) и среднее расстояние между фиксированными группами L по следующим формулам.

$$S = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dv}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_0^{\infty} \frac{dv}{r}$$

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}}$$

где v – относительный объем пор или воды, Q – обменная емкость мембраны, N_A – число Авагадро. Применительно к композитным мембранам величина S относится только к фазе ионообменной смолы, а не всей мембраны. Поэтому $S = \beta \times S$, где S , где S – удельная поверхность всей композитной мембраны, β – доля массы ионообменной смолы по отношению к массе всей мембраны.

В длинной работе для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств материалов «Поликон» в качестве измерительных жидкостей были использованы октан и вода. Октан обычно используется в МЭКП для исследования пористой структуры большинства образцов, поскольку он практически идеально смачивает любые материалы. Для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств кроме октана, также используется вода, поскольку, во-первых, вода и водные растворы являются рабочими жидкостями в электродиализаторах и в топливных элементах, а во-вторых, потому, что в воде происходит набухание этих материалов вследствие гидратации кононов и противоконон, что приводит к

образованию гидрофильной пористости, которая отсутствует в сухом состоянии и при контакте с октаном.

На рис. 3.6., 3.7. и 3.8. приведены измеренные с использованием октана и воды интегральные кривые распределения объема пор по радиусам (порометрические кривые) соответственно для материалов «Поликон К 0», «Поликон К 1» и «Поликон К 2». Исследуемые материалы имеют сложную многоуровневую структуру.

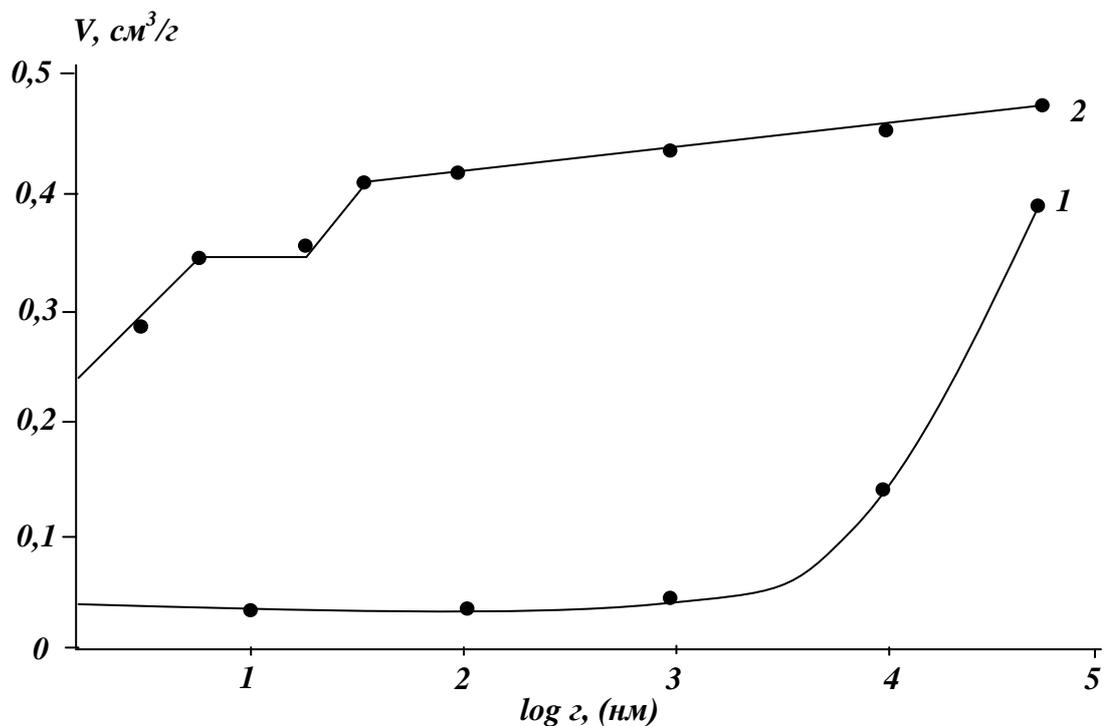


Рис. 3.6. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам материалов «Поликон К 0» измеренные с использованием октана (1) и воды (2)

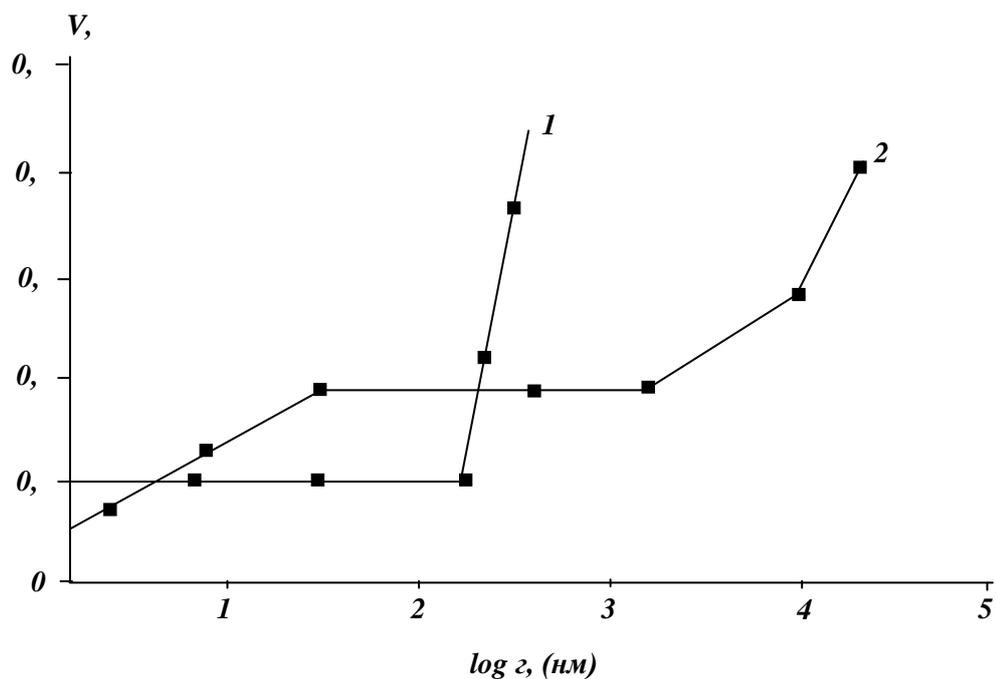


Рис. 3.7. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам материалов «Поликон К1» измеренные с использованием октана (1) и воды (2)

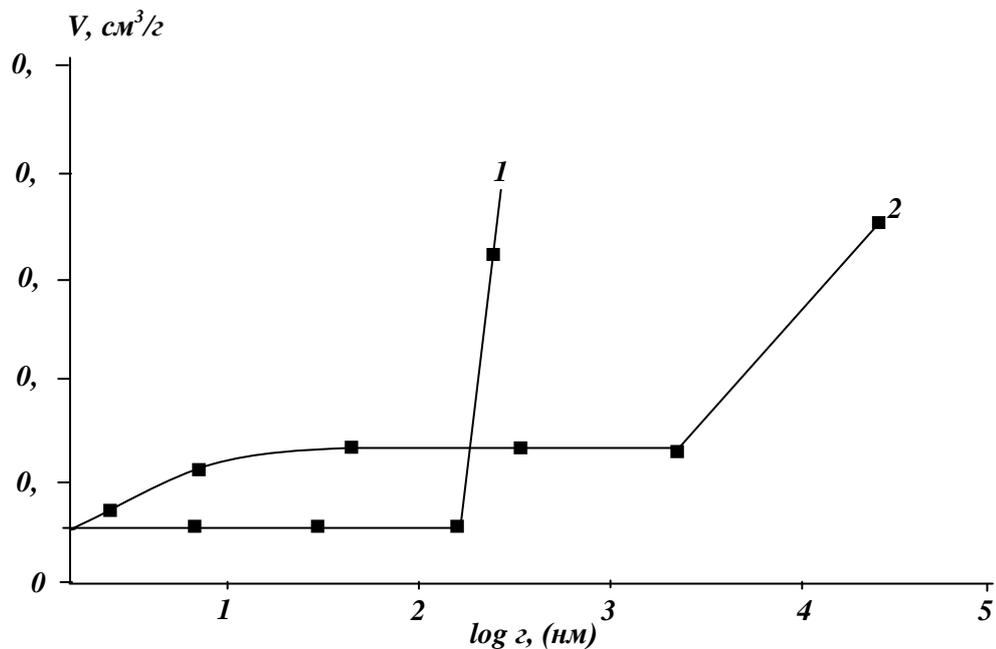


Рис. 3.8. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусами материалов «Поликон К 2» измеренные с использованием октана (1) и воды (2)

Вода, с одной стороны, раскрывает поры внутри частичек ионнообменной смолы («легль»), а с другой стороны, смачивает только гидрофильные поры в структуре волокнистого наполнителя, причем в общем случае величина угла смачивания водой стенок этих пор зависит от их радиуса.

Для материалов «Поликон К» величины удельного объема микропор ($V_{ми}^{фи}$), измеренные по октану и воде, практически равны между собой. Это означает, что эти гидрофильные микропоры расположены не в частичках ионообменной смолы, поры в которой образуются только в воде вследствие процесса гидратации ко- и противоионов, а в структуре волокнистого наполнителя.

Объем порового пространства данных материалов подразделяется на следующие составляющие: объем микропор, измеренный октаном ($V_{ми}^o$); полный объем пор, измеренный октаном (V^o), объемы микро-, мезо- и макропор. Измеренные водой, и соответственно равные $V_{кл}^o$, $V_{ми}^o$ и $V_{мл}^o$; полный объем пор, измеренный водой: V^o .

Из водных порометрических кривых для «Поликон К 1» и «Поликон К 2» видно, что на них имеет место плато в очень широком диапазоне эффективных радиусов пор $r^* \sim$ от 10 до 3000 нм. Из октановых порометрических кривых следует, что на них имеется плато в диапазоне радиусов $r \sim$ от 1 до 100 нм, после чего следует ступенька с резким подъемом до величины объема пор v .

В общем случае методом эталонной контактной порометрии измеряется кривая распределения пор по величинам эффективного радиуса r^* .

$$r^* = \frac{r}{\cos \theta}$$

где, r – истинный радиус пор, θ – угол смачивания водой материала и пор с радиусом r .

Для кривых, измеренных октаном или другой жидкостью, практически идеально смачивающей любые материалы, $\cos \Theta = -1$; поэтому $r^* = r$. Однако для не очень хорошо смачиваемых водой образцов, $\cos \Theta < 1$. Поэтому $r^* > r$. Следовательно, в этих случаях порометрические кривые, измеренные с использованием воды, сдвинуты в сторону больших величин r по сравнению с соответствующими кривыми, измеренными с использованием октана.

По величине этого сдвига значения r^* по сравнению с соответствующим значением r (при одинаковом объеме пор v) можно определить величину угла смачивания водой исследуемого материала для данного радиуса пор r :

$$\theta = \text{Arc cos} \frac{r_{\text{detana}}(v)}{r^*_{\text{water}}(v)}$$

где v – относительный объем пор, соответствующий определенной величине $r = r$.

Следовательно, измерив порометрические кривые для одного и того же образца с использованием октана и воды, можно рассчитать зависимость угла смачивания образца водой от радиуса пор. Поскольку образование «водных гелевых пор» с $r \sim 1 \div 30$ нм имеет место вследствие процесса гидратации ионов в полимерной смоле, то учитывая соответствующую высокую энергию связи воды со смолой, можно считать, что для этих пор $\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$ и следовательно $r^* = r$.

На водной кривой поры с $r^* > 3000$ нм соответствуют порам на октановой кривой с $r \sim 100$ нм. Это поры в структуре синтетических волокон. Для $r \leq \sim 100$ нм путем использования выражения (3) были рассчитаны зависимости угла смачивания водой Θ от радиуса пор r . Эти зависимости представлены на рис. 4. Как видим, эти зависимости имеют очень простой вид: для $r < 100$ нм $\Theta = 0$, а при $r \leq \sim 100$ нм величина Θ для «Поликон К 1» и «Поликон К 2) резким скачком достигает соответственно величин 89,50 и 89,00. Эти поры, находящиеся в волокнистой структуре, являются почти гидрофобными, и поэтому они медленно, но все же

смачиваются водой, поскольку для них $\Theta < \sim 90^\circ$. Их удельный объем равен $V^{\text{фюфо}}$. Объем пор в точке пересечения октановой и водной кривых на рис. 4.5. и 4.6. соответствует объему $V^{\text{фи}} = V_{\text{гель}}$ явно гидрофильных «гелевых» пор с $\Theta \sim 0^\circ$.

Объем гидрофильно-гидрофобных пор равен: $V^{\text{фюфо}} = V^0 - V^{\text{фа}}$, где V^0 - максимальный объем пор, заполняемых водой, равный суммарному объему гидрофильных пор.

Для всех исследованных материалов величины удельного объема «водных» и «октановых» пор не равны друг другу. В случае, когда $V^0 > V^\circ$, то имеет место процесс набухания мембран («Поликон К0» и «Поликон К1» в поле). Удельный объем набухания равен: $\Delta V_{\text{лаб}} = V^\circ - V^0$. В случае, когда $V^0 > V^\circ$ («Поликон К2»), то это означает наличие гидрофобных пор с $\Theta \sim 90^\circ$. Удельный объем гидрофобных пор равен: $\Delta V^{\text{фо}} = V^0 - V^\circ$. это относительно крупные мезо – макро – поры. Таким образом. В материале «Поликон К 2» структура волокон содержит гидрофильные микропоры, гидрофобно-гидрофильные мезопоры и гидрофобные мезо- макропоры. В материале «Поликон К1» структура волокон содержит гидрофильные микропоры и гидрофобно-гидрофильные мезопоры. В материале же «Поликон К 0» отсутствуют как гидрофильно- гидрофобные, так и чисто гидрофобные поры. Эти, вероятно, объясняется заполнением всех этих пор, присутствующих в сухом материале, массой геля при пропитке водой.

Для более детального сравнения «водных» пор исследованных материалов на рис. 3.9. и 3.10. приведены соответственно интегральные и дифференциальные программы, измеренные водой.

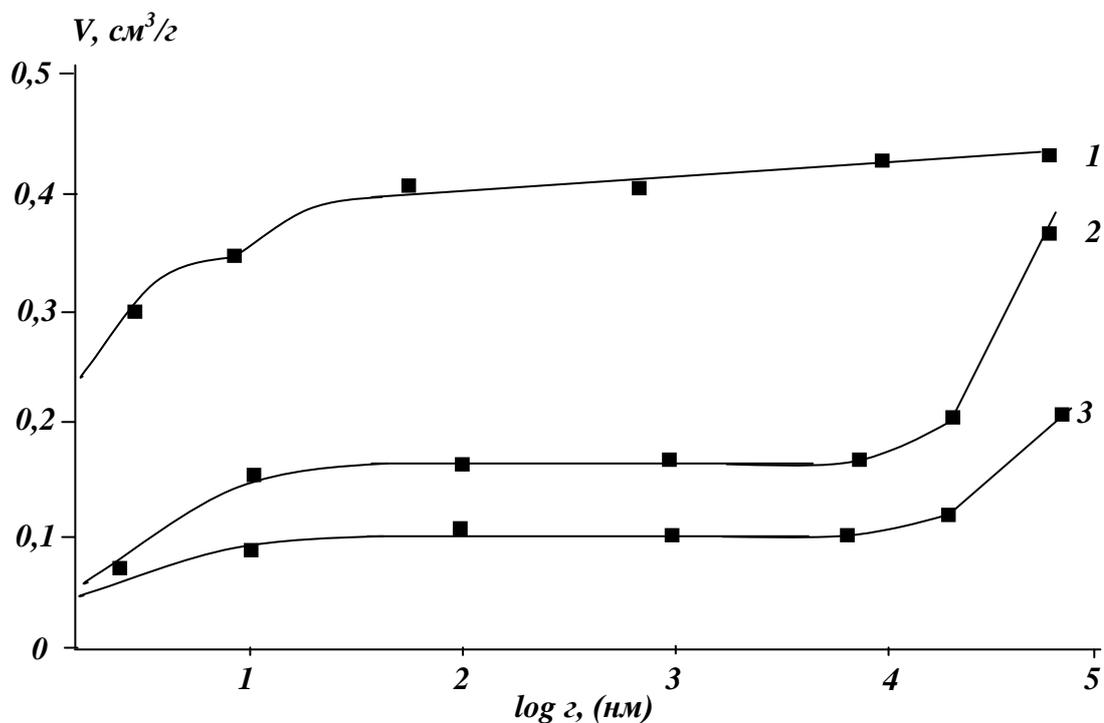


Рис. 3.9. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для мембран «Поликон К0» (1), «Поликон К1» (2) и «Поликон К2» (3), измеренные с использованием воды

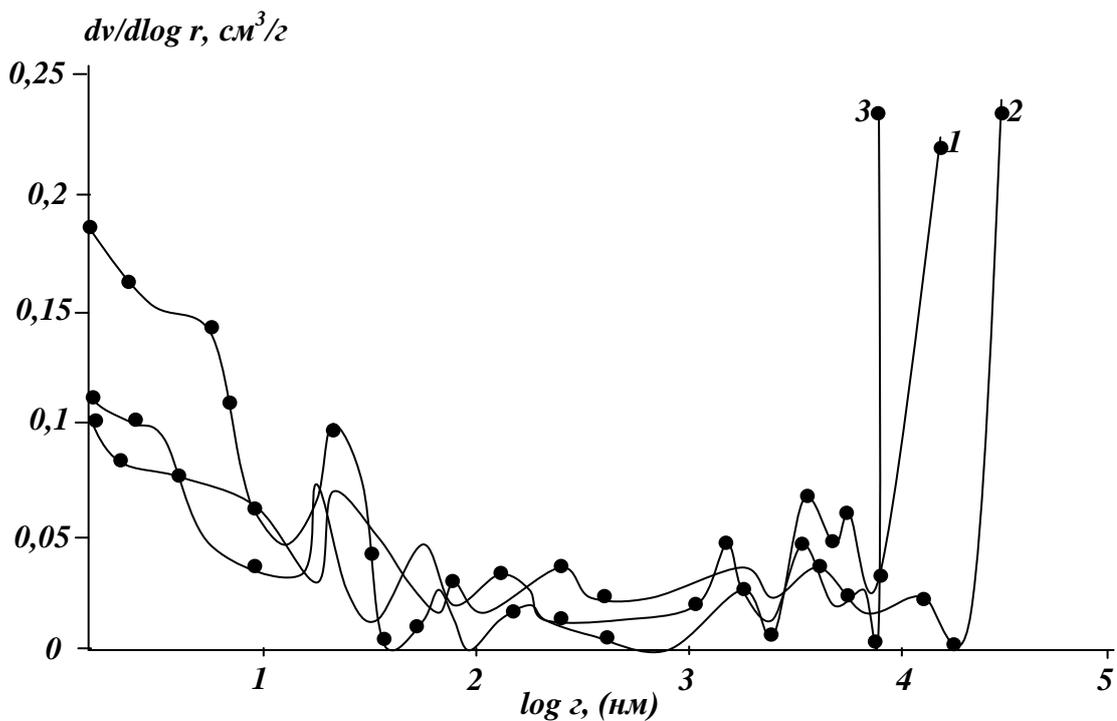


Рис. 3.10. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для мембран «Поликон К0», «Поликон К1» (2) и «Поликон К2» (3), измеренные с использованием воды

Показано, что структура гелевых пор материалов «Поликон К1» и «Поликон К2» существенно отличается от соответствующей структуры поры для материала «Поликон К0». Во-первых, «Поликон К0» в отличие от «Поликон К 1» и «Поликон К2» содержит гелевые микропоры. Во-вторых, гелевые мезопоры ($r \sim 1 \div 100$ нм) в «Поликон К 1» и «Поликон К 2» имеют два явных максимума на дифференциальных порограммах: в интервале $1 \div 8$ нм и в интервале $10 \div 15$ нм, в то время как «Поликон К0» имеет два основных явных максимума: в интервале $1 \div 8$ нм и в интервале $20 \div 100$ нм. Таким образом, гелевая структура «Поликон К 0» является гораздо более размытой и менее регулярной чем структура «Поликон К 1» и «Поликон К 2». Наличие этих максимумов, вероятно, связано с локализацией частичек ионообменной смолы на различных по размеру и поверхностным свойствам волокнах. Порометрические кривые для «Поликон К 1» и «Поликон К 2» подобны между собой и различаются только количественно по величинам производных $dv/diogr$, которые для материала «Поликон К 1» приблизительно в 2 раза больше по сравнению с соответствующими величинами для «Поликон К 2».

В табл. 4.3. и 4.4. приведены основные характеристики структурных и гидрофильно-гидрофобных свойств исследованных материалов: P , V^B , V^O , $V_{мн}^O$, $V_{мп}^B$, $V_{гель}$, $V^{фи}$, $V^{фифа}$, $\Delta V \equiv V^B - V^O$, $V^{фо}$, $\Delta V_{изб.}$ ($V_{мн}^B/V^B$), ($V_{гель}/V^B$), ($V^{фи}/V^O$), ($V^{фифо}/V^n$), $S_{мн}$, $S_{ме}$, S , $S_{гель}$, L , где $S_{мл}$, $S_{мн}$, $S_{гель}$, S – величины удельной поверхности соответственно: микропор, мезопор, гелевых пор и полной удельной поверхности. С увеличением давления прессования (P) при изготовлении межкапельных наполнителей «Поликон К» имеет место уменьшение следующих величин: $V_{гель}$, $V^{фи}$, $V_{мп}^B$, $S_{мл}$, $S_{гель}$, S .

В табл. 4.3. кроме структурных параметров приведены также величины обменной емкости E . Эти величины для исследованных материалов практически одинаковы, поскольку весовые доли ионита в них одинаковы (90%). Следовательно, практически ко всем ионогенным группам имеется

доступ воды. Однако, при этом, величины удельной поверхности фазы геля для этих мембран различаются очень сильно – максимально почти в 7 раз.

Единственным возможным объяснением данных фактов является направленная ориентация ионогенных групп по отношению к полимерной цепи для данных материалов.

Таблица 3.7.

Характеристики пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств материалов «Поликон»

Характеристики	«Поликон К 0»	«Поликон К 1»	«Поликон К 2»
P, МПа	0,1	5	10
V^B , см ³ /Г	0,467	0,490	0,260
V^0 , см ³ /Г	0,395	0,39	0,33
$V^0_{\text{мн}}$, см ³ /Г	0,043	0,085	0,045
$V^B_{\text{мк}}$, см ³ /Г	0,246	0,085	0,045
$V_{\text{гель}}$, см ³ /Г	0,37	0,165	0,085
$V_{\text{фи}}$, см ³ /Г	0,467	0,25	0,13
$V_{\text{фифо}}$, см ³ /Г	0	0,24	0,13
$\Delta V \equiv V^B - V^0$, см ³ /Г	0,07	0,10	0,07
$V^{\text{ф}0}$, см ³ /Г	0	0	0,07
$\Delta V_{\text{наб.}}$, см ³ /Г	0,07	0,10	0

Эта особенность в ориентации обуславливает распределение молекул воды по отношению к полимерным цепям и в объеме материала, т.е. величину ионогенных кластеров, а значит, и различную структуру фазы геля, поскольку молекулы воды определяют эту структуру в процессе гидратации.

Методом ИК-спектроскопии было проведено исследование химической природы материалов и определены функциональные группы.

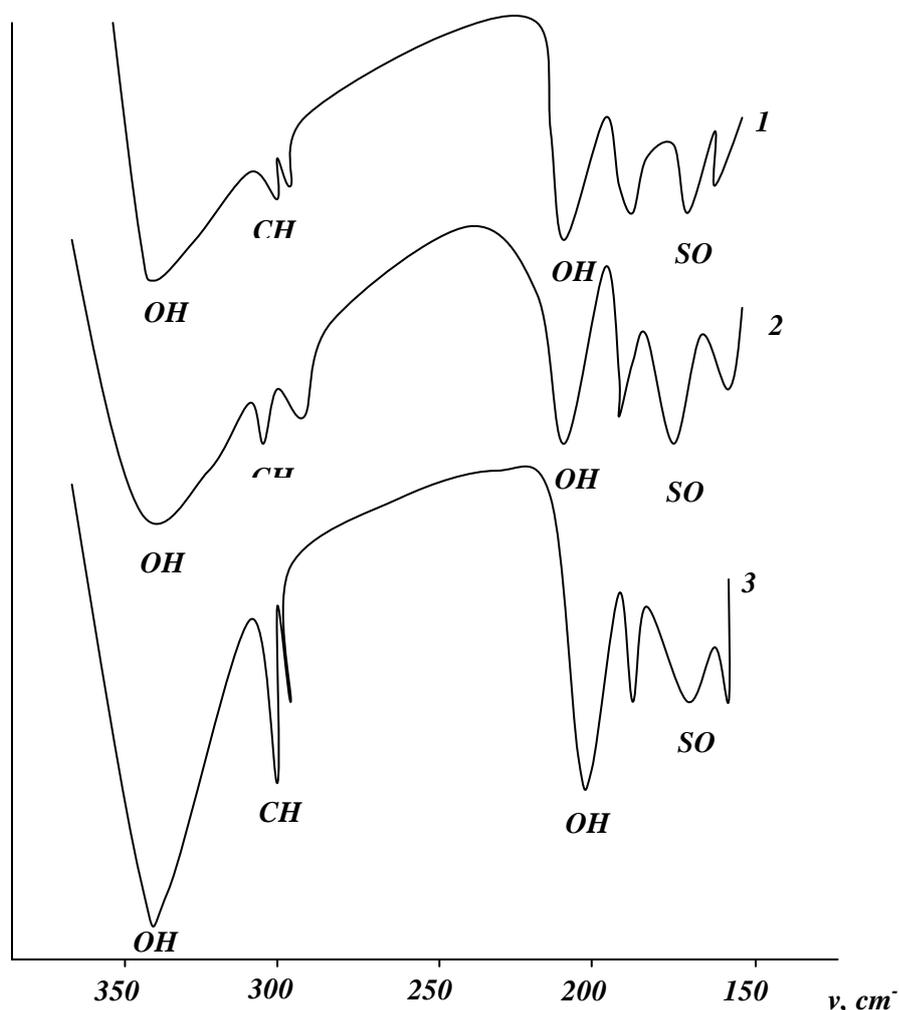


Рис. 3.11. Данные ИК спектроскопии: 1 – «Поликон К 0»; 2 – «Поликон К 1»; 3 – «Поликон К 2»

Проведенный анализ ИК спектров показал (рис. 3.11), что самыми интенсивными являются полосы, соответствующие функционально – активным группам ($-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{OH}$); «Поликон К», и именно они определяют внешний вид спектра. У материалов «Поликон К2» зафиксировано увеличение интенсивности поглощения спектра в области, соответствующей валентным колебаниям связей CH в CH_2 , что подтверждает ранее полученные данные о синтезе метильных мостиков, а следовательно о формировании более разветвленной структуры полимерной матрицы.

Таблица 3.8.

Отнесение основных полос поглощения ИК спектров материала

Частота, cm^{-1}	Интенсивность	Отнесение полос
---------------------------	---------------	-----------------

	1	2	3	
1037-1038	ср	ср	ср	Валентные колебания HSO ₃ групп
1165-1205	с	с	ср	Валентные колебания ОН групп фенола
1450-1462	ср	ср	ср	Деформационные колебания СН групп в СН ₂
1430-1660	-	с	с	Валентные колебания ОН групп фенола
2852-2924	ср	ср	с	Ассиметричные и валентные колебания СН групп с СН ₂
3409-3422	с	с	с	Валентные колебания ОН групп фенола

В табл. 3.8. показано отнесение основных полос поглощения ИК спектров полученного материала.

Согласно данным ИКС мембраны «Поликон К» содержат 2 вида ионогенных групп: -ОН и SO₃H.

Явление инверсии ионогенных групп было ранее обнаружено так же для перфторсульфо групп в полиперфторсульфокислотных частицах смолы типа Нафион, содержащихся в каталитическом слое топливного элемента с протонопроводящей мембраной, причем в этом случае ориентация этих ионогенных групп, расположенных на наружной поверхности частиц смолы (вовнутрь или наружу), зависит от степени их адсорбции к поверхности углеродного носителя катализатора (УН). Поверхностные свойства УН определяются видом и концентрацией поверхностных групп на углероде. В случае ориентации данных ионогенных групп внутрь частиц смолы наружная поверхность этих частиц приобретает гидрофобные свойства, поскольку на поверхности остаются фторпластовые полимерные цепи (-CF₂- CF₂-)_n. В

противоположном же случае эта поверхность становится гидрофильной. Указанные ионогенные группы на поверхности мембраны Нафион также могут быть ориентированы как внутрь мембраны, так и наружу. Следовательно, можно предположить, что явление инверсии ионогенных групп носит общий характер для различных ионитов и зависит от внешних факторов.

В табл. 3.9. приведены рассчитанные по выражению (1) величины среднего расстояния между фиксированными группами L (вдоль межфазной внутриводной поверхности мембран). Как видим, эти величины существенно отличаются друг от друга для исследованных мембран и соответственно равны 0,51; 0,28 и 0,20 нм для мембран «Поликон К 0», «Поликон К 1», и «Поликон К 2». Эти различия при практически одинаковых величинах обменной емкости объясняются тем, что расстояния между соседними фиксированными группами в общем случае определяются не только расстояниями между соседними группами соседних полимерных цепей. Учитывая, что среднее расстояние между атомами углерода в полимерной цепи – это длина связи С-С, равное $\sim 0,15$ нм, то можно считать, что в мембране «Поликон К 0» полимерные цепи находятся относительно далеко друг от друга по сравнению с длиной этой связи, в то время как в мембранах «Поликон К 1» и «Поликон К 2» эти расстояния сравнимы между собой вследствие тесного соседства различных ионизированных полимерных цепей. Таким образом величина L существенно зависит от технологических параметров изготовления материалов.

Таким образом, изменение технологического режима в процессе изготовления мембран Поликон, в частности величин давления прессования и продолжительности (см выше), приводят к различной ориентации ионогенных групп по отношению к полимерным цепям.

Пористая структура полимерной матрицы оказывает влияние ионную селективность ионообменных мембран, а конкретно на числа переноса противоионов ($t_{пр}$), специфически не сорбируемых мембранами. В табл. 3.9.

кроме структурных параметров приведены также числа переноса противоионов Na^+ для данных мембран в 0,1 М растворе NaCl. Из исследованных мембран высокой селективностью обладает лишь мембрана «Поликон К0». Это можно объяснить следующим образом. Используя модель заряженной поры и теории двойного электрического слоя, в том числе теорию Гунн Чапмена, было показано, что селективность возрастает с уменьшением размера пор. Практически идеальной селективностью обладают микропоры ($r \leq 1$ нм), в которых происходит перекрытие двойных электрических слоев, расположенных у противоположных стенок пор. Катионы не могут проникнуть в эти вследствие сильного действия электростатического поля. Мелкие мезопоры также обладают очень высокой селективностью, но в более разбавленных растворах. Поскольку удельная поверхность обратно пропорциональна среднему размеру пор, то чем выше удельная поверхность мембраны, тем выше ее селективность. На рис. 3.12. приведены интегральные кривые распределения удельной поверхности мезопор по радиусам. Показано что, для всех исследованных мембран существенный вклад в удельную поверхность вносят поры с $r < 4$ нм, т.е. поры в фазе геля, обладающие ионной селективностью. Если же имеется существенный объем гидрофильных негелевых, т.е. неселективных пор, то они служат для катионов параллельным чисто диффузионным каналом, что приводит к снижению интегральных чисел переноса противоионов в мембране. Следовательно, чем выше соотношение $V_{\text{гель}}/V^B$, тем выше селективность, т.е. величина $t_{\text{пр}}$. Это подтверждается данными табл. 4.4. В исследованных мембранах «Поликон К» негелевыми, т.е. неселективными, порами являются гидрофильные микропоры и гидрофильно-гидрофобные макропоры в фазе волокон ПАН. Оба этих типа пор служат параллельными каналами для диффузии раствора, приводящими к снижению $t_{\text{пр}}$. поскольку для «Поликон К 0» величина соотношения $V_{\text{гель}}/V^B$ достаточно велика (0,8), то очень велика и величина $t_{\text{пр}} = 0,98$. для мембран же «Поликон К 1» и «Поликон К 2», у которых величины данных соотношений равны лишь 0,34 и

0,33 и величины $t_{пр} - 0,5$, т.е. селективность отсутствует. Следовательно, если мембрана содержит только фазу геля, то ее ионная селективность максимальна.

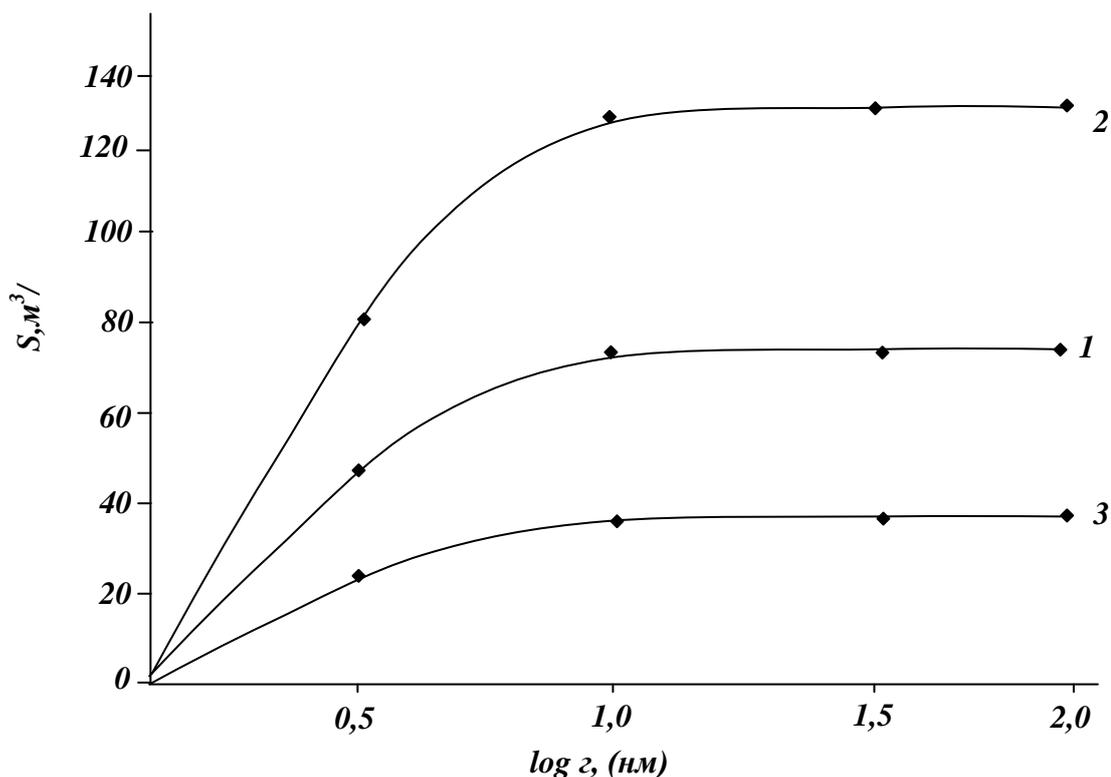


Рис. 3.12. Интегральные кривые распределения удельной площади поверхности пор по радиусам для материалов «Поликон К 0», «Поликон К 1» (2) и «Поликон К 2» (3), измеренные с использованием воды

Учитывая пористую структуру полученных мембран, применение их для ультраfiltrации может быть перспективным ввиду довольно малого размера гидрофильных пор в волокнистой структуре и их значительного удельного объема. Также может быть перспективным применение этих мембран для ионообменной очистки промышленных и сточных вод, поскольку фаза геля осуществляет ионный обмен, а гидрофильные поры в волокнистой структуре обеспечивают быструю доставку ионов к порам в фазе геля, а также быстрый отвод продуктов. В случае использования этих мембран для сорбционной очистки промышленных и сточных вод, может быть использована сорбционная способность гидрофильных микропор, находящихся как в структуре гелевой фазы, так и в волокнистой структуре.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология углероднаполненных композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон», определены основные технологические параметры процесса.

2. Изучены основные закономерности создания углероднаполненных материалов «Поликон» с высокими физико-механическими и сорбционными характеристиками, выявлено каталитическое влияние химической природы углеродного волокна на формирование пространственной сетки. Процессы синтеза и отверждения материалов протекают при низкой температуре, с увеличением теплового эффекта реакции, при этом формируется пространственно сшитая полимерная матрица.

3. Проведена оценка сорбционных свойств и целесообразности использования КХВМ «Поликон» с углеродным волокнистым наполнителем для очистки промышленных стоков. Подтверждена высокая эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов, степень очистки достигает 99,7%.

4. Показаны возможность и перспективность применения композиционных хемосорбционных волокнистых материалов «Поликон» в качестве межканальных наполнителей электродиализных установок. Изучаемые материалы, благодаря особенностям структуры полимерной матрицы, обладают низким гидравлическим сопротивлением, что благоприятно влияет на скорость процессов массопереноса. Низкое сопротивление материалов не будет увеличивать энергозатраты при электродиализе.

5. Показана возможность направленного регулирования структуры и свойств композиционных хемосорбционных волокнистых материалов, впервые исследованы гидрофильно-гидрофобные свойства ионообменных материалов «Поликон К». Установлено влияние технологических параметров на формирование пористой структуры полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. «Наша главная задача – дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа» // Народное слово. 30 января. 2010. № 21.
2. Очистка сточных вод: новые подходы/ А.В. Ершов, Л.В. Яременко, И.В. Плачинта, А.М. Лыхо // Экология и промышленность. – Февраль. – С. 42-45.
3. Современные решения по очистке природных и сточных вод / С.В. Яковлев, О.В. Демидов // Экология и промышленность России. – 1999. – Декабрь. – С. 12-15.
4. Очистка промышленных стоков от поверхностно-активных веществ гибридными ионообменными композиционными материалами/ С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш, О.Е. Тараскина и др.// Химические волокна. – 1998. - №4. – С.37-39.
5. Проблемы очистки сточных вод и методы их решения / М.М. Кардаш, А.А. Федорченко, Н.Б. Федорченко // Химические волокна. – 2003. №1. –С.66-69.
6. Эффективность применения ионообменных волокнистых материалов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ / Кардаш М.М., Артеменко С.Е. и др. // Хим. Волокна. 1998. №4, -. 48-50.
7. Очистка сточных вод от соединений урана хемосорбционными материалами ВИОН / О.М. Зверев, Д.Г. Сильченков, А.В. Дужков // Экология и промышленность России. – 2006.- Июнь. – С.4-6.
8. Очистка капролактамсодержащих сточных вод с использованием ионообменных волокнистых материалов на основе полипропиленовых нитей / М.М. Кардаш, Е.И. Титоренко, Т.П. Устинова // Хим.волокна, 1998, №4. – С. 50-52.
9. Ионообменные волокнистые композиты для очистки производственных стоков от поверхностно-активных веществ / М.М. Кардаш, С.Е. Артеменко, А.А. Федорченко и др. // Науки Кубии. – 2000. - №5. Ч.2. –С. 150.
10. Об эффективности локальных установок очистки производственных сточных вод / Т.П. Устинова, Е.И. Титоренко, М.М. Кардаш и др. // Химическая промышленность. – 2001. - №2. -С.20-26.

11. Kfrdash M.M. Purification of caprolactam – conlaining wastewaters with ion-exchange fibre materials based on polypropyl-ene fibres / M.M. Kardash, S.J. Artemenko, T.P. Ustinoua // *Fibre Chemistry*. – 1998/ - Vol. 30, №4, -P.273-275ю
12. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна – материалы для защиты среды обитания от вредных выбросов / М.П. Зъверев // *Экология и промышленность России*.- 1997. –Апрель. – С.35-38.
13. Артеменко С.Е. Физико-химические основы малостадийной технологии волокнистых композиционных материалов различного функционального назначения/ С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш// *Химические волокна*. – 1995. - №6. –С. 15-18.
14. О микропористости полиакрилонитрильных волокон / Л.А. Златоусова, П.В. Сминова, В.А. Медведев, А.Т. Серков // *Химические волокна*. -2002. - №3. С. 39-42.
15. Сорбционные свойства полиакрилонитрильных волокон. / Л.Я. Коновалова, Г.С. Негодяева // *Химические волокна*. – 2002. - № 3. – С. 37-39.
16. Зареченский В.М. Кислотно-основные свойства новых макропористых и волокнистых сорбентов: автореф. Канд. Хим. Наук / Зараченский В.М. – Харьков, 1992. – 16 с.
17. Солдатов В.С. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионитами / В.С. Солдатов, А.А. Шункевич, В.В.Марцинкеквич // *Журнал прикладной химии*. – 2001. - №9. –С. 1477-1480.
18. Дружинина Т.В. Сорбция паров воды хемосорбционным поликапроамидным волокном с серосодержащими функционально-активными группами / Т.В. Дружинина, М.М. Творогова, Ю.В. Ганюшкина // *Химические волокна*. – 2000. -№3. – Сю 33-36.
19. Зареченкий В.М. Кислотно-основные свойства новых макропористых и волокнистых сорбентов: автореф. Канд. Хим. Наук / Зареченский В.М. – Харьков, 1992. – 16с.

20. Получение волокнистых анионитов на основе привитого сополимера поликапроамид полиглицидилметакрилата и полиэтиленполиамин / А.С. Александрыйский, Н.П. Цуканова, Т.В. Дружинина, Л.С. Гальбрайх // Химические волокна. – 1991. - № 5. С.-34-35.
21. Получение сорбционно-активных полиамидных волокон для сорбции металлов платиновой группы / А.С. Александрыйский, Т.В. Дружинина, Л.С. Гальбрайх и др. // Химические волокна. – 1994.- №2. –С. 47-50.
22. Андрейченко Ю.Д. Особенности получения и свойства модифицированных полиамидных волокон при совмещении процессов прививочной полимеризации и алкилирования / Ю.Д. Андрейченко, Т.В. Дружинина, Г.Н. Бондаренко // Химические волокна. – 1994. -№ 3. – С. 17-20.
23. Мосина Н.Ю. Особенности гетерофазной эмульсионной прививочной полимеризации глицидилметакрилатак поликапроамидному волокну / Н.Ю. Мосина, Т.В. Дружинина, Л.С. Гальбрайх // Химические волокна.- 1992. - №5, -С 749-754/
24. Зареченский В.М. Кислотно-основные свойства волокнистого комплексообразующего сорбента ПАН – АН-1 // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, №5, -С. 749-754.
25. Дружинина Т.В. Кислотно-основные свойства модифицированного поливинилспиртового волокна, содержащего группы полиэтиленполи-амин / Т.В. Дружинина, Л.М. Смоленская // Химические волокна. – 1998. - №1. – С.32-36.
26. Волокнистые аниониты на основе привитых сополимеров полиакрилонитрила с глицидил метакрилатом / Н.Б. Быцан, Ю.Е. Казакевич, О.А. Андреева и др. // Журнал прикладной химии. – 1988. – 12. –С.2707-2713.
27. Поликонденсационный метод получения наполненных полимерных композиционных материалов / М.М. Кардаш, С.Е. Артеменко, Т.П. Титова // Пластические массы. – 1988. - №11.- С.13-14.

28. Кинетика отверждения термореактивных связующих в присутствии химических волокон / С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш, Ю.Е. Мальков // Пластические массы. – 1988. - №6. С.51-53.
29. Физико-химические основы малостадийной технологии волокнистых композиционных материалов различного функционального назначения / С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш // Химические волокна. 1995. - №6 = С.15-18.
30. Пат. 2128145 РФ МПК С 08 J 5/04, 5/22. Способ получения полимерной пресс композиции. / С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш, О.Е. Жуйкова. - №95118370/04; Заявлено 24.10.95; Опубликовано: 27.03.99// Изобретения. – 1999.- -С. 342.
31. Технологические особенности поликонденсационного наполнения ПКМ на основе профилированных полипропиленовых нитей / М.М. Кардаш, Е.И. Титоренко, С.Е. Артеменко, Т.П. Устинова // Пластмассы. 2000. - № 12. – С.29-31.
32. Артеменко С.Е. Некоторые закономерности процесса армирования реактопластов химическими волокнами // Химические волокна.- 1979. - №2. –С.28-31.
33. Артеменко С.Е., Кардаш М.М. / Физико-химические основы малостадийной технологии волокнистых композиционных материалов различного функционального назначения.// Химические волокна. – 1995. - №6. –Сю15-18.
34. Структурные особенности композиционных хемосорбционных волокнистых материалов поликонденсационного наполнения. Кардаш М.М., Федорченко Н.Б., Епанчева О.В.
35. Влияние текстильной структуры полиакрилонитрильных волокон на формирование пространственной сетки полимерной матрицы в материалах «Поликон» / М.М. Кардаш, Н.Б. Федорченко // Хим. Волокна. 2004. - №4. с. 24-26.

36. Кардаш М.М. Получение листовых волокнистых хемосорбционных фильтров «Поликон» / М.М. Кардаш, А.В. Павлов, А.И. Шкабара // Химические волокна. – 2007. - №1. – С. 30-33.
37. Кардаш М.М. Процесс сорбции поверхностно-активных веществ материалами «Поликон» / М.М. Кардаш, Н.Б. Федорченко, А.В. Павлов / Химические волокна. – 2007. - №4. – С.48-51.
38. Сорбция азота и аргона на волокнистых композиционных материалах при давлении до 50 МПа и температуре 347, 373, 393 К / А.А. Прибылов, М.М. Кардаш // Журнал физической химии, 2005, Т. 79, № 7, С. 1285-1290.
39. Получение листовых волокнистых хемосорбционных фильтров Поликон / М.М. Кардаш, А.В. Павлов, А.И. Шкабра // Химические волокна, 2007, № 1, С. 30-33.
40. Получение углероднаполненных электропроводящих материалов «Поликон» / М.М. Кардаш, Н.Б. Федорченко, А.И. Шкабара, В.В. Хапренко, В.В. Павлов, И.А. Тюрин // Журнал химические волокна №1, 2008, С. 52-54.
41. Физико-механические свойства углеродсодержащих пленочных композиционных материалов. / И.П. Добровольская, Т.Ю. Верещака, С.В. Бронников, К.Е. Перепелкин, Б.М. Тараканов // Химические волокна. – 2005. - №4. – С. 52-55.
42. Пористые углерод-углеродные композиты для топливных элементов / А.А. Тарасенко, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко. // Химические волокна. – 2007. - №2. – С. 55-57.
43. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов / А.А. Лысенко // Химические волокна. – 2007. -№2. – С.4-11.
44. Влияние окислительной обработки углеродного волокна на свойства углепластика, полученного поликонденсационным способом / С.Е. Артеменко и др. // Химические волокна. – 2002. - №6. -65-68.

45. Электротепловые параметры и долговечность под электрической нагрузкой углеродной нити, полученной из вискозной нити термообработкой при 2200°C / А.В. Сколупов и др. // Химические волокна. – 2002. - №1. –С.
46. углеродные волокна со специфическими физическими и физико-химическими свойствами на основе гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных прекурсоров. Обзор / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2002. - №4. – С. 32-41.
47. Пути совершенствования технологии получения углеродных волокон / А.Т. Серков, Г.А. Будницкий, М.Б. Радишевский, В.А. Медведев, Л.А. Златоустова // Химические волокна. – 2003. - № 2. –С. 26-30.
48. Совершенствование технологии получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон / М.Б. Радишевский, А.Т. Серков, Г.А. Будницкий, М.А. Медведев, Л.А. Златоустова // Химические волокна. – 2005. - № 5. С. 11-15.
49. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М. 2005. – 467 с.
50. Углеродные волокна из нефтяного изотропного пека / В.Я. Варшавский, А.Я. Лялюшкин // Химические волокна. – 2002. - №3. – С. 10-13.
51. Морфология ПАН волокон в зависимости от метода формования / Ю.В. Волков и др. // Химические волокна. – 1976. - №2. – С. 47-49.
52. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К.Наканиси –М.: Мир. – 1965. – 216 с.
53. Углеродные волокна. / Под. Ред. Симамуры С.М. – М.: Мир.- 1987. – 340 с.
54. Новые волокнистые углеродные адсорбенты на основе природной целлюлозы / А.А. Морозова, Ю.В. Брежнева, Н.В. Ананьева // Химические волокна. – 2000. - № 1. № 1. –С. 50-54.
55. J.A. Kerres. J. Membr. Sci., 185, 3 (2001).
56. Ацуфриева Т.а., Дерлюкова Л.Е. Взаимодействие оксиди кобальта с хлором // Журнал Неорг. Химии. 2005. – Т.50. - №10. – С. 1489-1492.

57. Вакуленко А.М. Леонова Л.С., Укше В.А. Влияние монооксида углерода на электрический потенциал контакта платина / 12 –вольфрамофосфат аммония // Электрохимия. – 1993. – Т.29. - №12. – С.1496-1505.
58. Винокутов А.А., Дерлюкова Л.Е., Ганин В.В. Влияние добавок Fe_2O_3 на электрофизические и сорбционные свойства ZnO //Изв. Акад. Наук. серия химич. – 1993. – Т.42. - № 7. _ С. 1196-1199.
59. Гофман В.Г., Шаймердинов Б.У., Котелкин И.М., Михайлова А.М., Добровольский Ю.А. Электрохимический сенсор для определения элементарного иода в газовых средах // Электрохимия. – 1993. – Т.29. - № 12. – С.1511-1513.
60. Добровольский Ю.А., Крупнов Б.В., Зюбина Т.С. Моделирование процессов хемосорбции диоксида углерода на поверхности оксидного электрода // Электрохимия . – 1993. – Т.29. - №12. – С. 1499-1505.
61. Укше А.Е. Природа релаксации постоянного сдвига фаз // Электрохимия. – 1993. – Т.29. - №1. – С. 125-129.
62. Укше А.Е, Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Электродные потенциалы в системе твердый электролит оксидный полупроводник – диоксид углерода // Электрохимия. – 1993. – Т.29. - №12. – С. 1455-1461.
63. Укше А.Е, Леонова Л.С. Релаксация электродвижущей силы при химическом воздействии / Электрохимия. – 1993. – Т.29. - № 12. – С.1469-1473.
64. Ацуфриева Т.А., Дерлюкова Л.Е. Хлорирование вольфрамата кальция смесью хлора и сернистого газа // Журн. Неорг. Химии. – 1992. – Т.37. - №2. – С.246-251.
65. Вакупенко А.М., Укше Е.А. Электропроводность твердого электролита $PbSnF_4$ //Электрохимия. – 1992. – Т. 28. - №9. – С.1257-1264.
66. Ганин В.В., Винокуров А.А., Дерлюкова Л.Е., Балувев А.В. Исследование взаимодействие в системе $Fe_2O_3-SO_2-Cl_2$ массспектральным методом // Журн. Неорг. Химии. – 1992. – Т. 37. - №9. -2071-2076.

67. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Д.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. - №12. – С. 36.
68. Levchenko A.V., Dobrovolsky Yu.A., Zyubina T.S., Bukun N.G., Leonova L.S., Neudachina V.S., Tikhonov E.V., Shlanov V.I. Electrode processes in superionic low temperature H₂S sensors // Asian Journal of Physics. - 2005. – V.14. - №1-2. - P.17-23.
69. Lyskov N.V., Metlin Yu.G., Belousov V.V., Tretyakov Yu.D. Mixrjstructure and conduction of composites Bi₂CuO₄-Bi₂O₃ near the cutecnic melting point // Russian J. of Electrochem. – 2005. – V.41. -#5/ 5 H.522.
70. Мазо Г.П., Савин С.П., Мычка В.В., Добровольский Ю.А. Леонова Л.С. Электропроводность купрата лантана – стронция LaSrCuO_{4-d} и ионная обратимость электрода на его основе // Электрохимия. – 2005. – Т.41. - №5. – С.516-522.
71. Ионный транспорт в разбавленных твердых полимерных электролитах с аморфной структурой / О.В. Бушкова, Т.В. Софронова, Б.И. Лирова, В.М. Жуковский // Электрохимия. – 2005, Т.41. -№5. –С.537-545.
72. Расчет характерной объемной плотности тока в катоде водородно-кислородного топливного элемента с твердым полимерных электролитлм / Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин // Электрохимия. – 2005, Т.41, -№9. – 1109-1119.
73. Ионоселективные электроды на основе полианилиновых мембран / А. Айтак, М. Кабасакалоглу, Б. Сари, М. Талу // Электрохимия. – 2004, т.40.- №7. – С. 839-842.
74. Пат. № 2050641. Твердый электролит и способ его изготовления / А.И. Груздев.
75. Пат. № 2276160. Бензимидазолзамещенные полибензимидазолы – исходный материал для изготовления протонпроводящих мембран / А.Л. Русланов, Д.Ю. Лихачев, А.Ю. Лейкина//

76. Вольфкович Ю.М. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения / Ю.М. Вольфкович и др. //электрохимия. – 1980.-Т.16. -№11. – С. 1620-1652.
77. Вольфкович Ю.М. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения / Ю.М. Вольфкович и др. // Электрохимии. – 1980. –Т.16.- №11. – С. 1620-1652.
78. Volkovich Yu.M., Vagozky V.S. // J. Power Sources. – 1994. - V. 48. – P. 327-339.
79. Вольфкович Ю.М. Исследование перфторированных катионитовых мембран методом эталонной порометрии / Ю.М. Вольфкович и др. // Электрохимия. – 1988. – Т.24. - №3. – С.352-358.
80. Березина Н.П., Вольфкович Ю.М. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии/ Н.Н. Березина, Ю.М. Вольфкович, Н.А. Кононенко, Н.А. Блинов // Электрохимия. – 1987. – Т. 23.-№75. – С.912-916.
81. Вольфкович Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран / Ю.М. Вольфкович и др. // Электрохимия. – 1984. – Т.20.-№5ю – С.656-664.