

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»



На правах рукописи

Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ ПЛОСКИХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СТРУКТУР**

2.6.10. Технология органических веществ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедрах «Химическая технология топлива и промышленная экология», «Органическая и биомолекулярная химия» и в лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научные руководители:

доктор технических наук, доцент,
САБИРОВА Тамара Михайловна,

доктор химических наук, профессор РАН,
ЗЫРЯНОВ Григорий Васильевич

Официальные оппоненты:

БУРЫНДИН Виктор Гаврилович,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Уральский государственный лесотехнический
университет», г. Екатеринбург, профессор кафедры
технологий целлюлозно-бумажных производств и
переработки полимеров;

СИДОРОВ Олег Федорович,
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
АО «Восточный научно-исследовательский
углехимический институт», г. Екатеринбург,
заведующий лабораторией технологии новых
процессов;

СЛОБОДИНЮК Алексей Игоревич,
кандидат технических наук, «Институт технической
химии Уральского отделения Российской академии
наук» – филиал Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Пермского
федерального исследовательского центра Уральского
отделения Российской академии наук, г. Пермь,
старший научный сотрудник лаборатории полимерных
материалов

Защита диссертации состоится «17» июня 2024 года в 16:30 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.06.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5957>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В условиях роста использования автотранспорта как в промышленном секторе, так и на личные нужды увеличивается доля потребления воды и моющих средств автомойками различного типа. В настоящее время объем образования сточных вод (СВ) данных предприятий, характеризующихся наличием ряда токсичных загрязнителей (взвешенные вещества; нефтепродукты в виде масел, смазок и энерготоплив; моющие средства и др.), стал сопоставимым с объемом СВ объекта большого промышленного производства в городе. Несмотря на это, полноте очистки СВ не уделяется должного внимания, что наносит значительный ущерб природной среде. Учитывая, что в современных технологиях все большее место уделяется использованию высокочрезвычайно затратных мембранных способов, в том числе для очистки СВ различного состава, разработка новых, экономически оправданных и экологически безопасных видов материалов для изготовления эффективных ультрафильтрационных (УФ) мембран относится к числу **актуальных современных задач**.

Ультрафильтрация может служить как одной из важнейших промежуточных стадий водоподготовки СВ к обессоливанию (размер пор УФ-мембран варьируется в пределах от 0,01 до 0,1 мкм), так и основной стадией при достаточности очистки СВ от частиц и молекул коллоидного размера. Из числа известных полимеров наибольший интерес для исследований, в том числе связанных с получением новых модифицированных структур, представляет поливинилхлорид (ПВХ) – коммерчески доступный, дешевый, устойчивый к кислотам, щелочам и маслам материал, который также обладает уникальной способностью принимать и удерживать пластификаторы разного химического состава и размера молекул.

В настоящее время для производства многочисленной продукции на основе ПВХ разработаны и используются малотоксичные формы жесткого (винипласт) и гибкого (пластикат) ПВХ. Тем не менее, высокая распространенность бионеразлагаемого ПВХ создает серьезную проблему, обусловленную его накоплением в природе и необходимостью утилизации отработанных материалов и изделий на его основе.

В последние годы востребованными в лабораторных и промышленных условиях стали так называемые «зеленые методы» – процессы синтеза, заключающиеся в минимизации количества реакционных стадий, в том числе протекающие при комнатной температуре, в отсутствие растворителя и катализаторов на основе переходных металлов и т.п. Доказано, что механосинтез/механоизмельчение с использованием шаровой мельницы может служить методом модификации, в том числе химической, широкого спектра материалов, включая (со)полимеры и композиты. Так, ранее была показана эффективность таких процессов для изменения кристаллической структуры и микротекстуры полимеров, повышения их механических свойств, улучшения совместимости полимерных смесей, а также для реализации широких возможностей химических реакций замещения.

Степень разработанности темы исследования. Развитие и внедрение ультрафильтрации началось в 80-ые годы XX века на основе опыта изготовления и использования анизотропных обратноосмотических мембран из ацетата целлюлозы, полученных С. Лоеба и С. Соурирайджаном (США). Методологической базой диссертационных исследований в части модификации и изготовления УФ полимерных мембран фазово-инверсионным способом являются работы, широко известные в мировой практике, в том числе выполненные с участием профессора Qusay F. Alsalhy (Ирак). Способ механосинтеза полимеров, использованный в настоящей работе для пост-модификации/пост-

полимеризационной функционализации (ППФ) ПВХ, получил свое развитие в работах академиков В. А. Каргина и Н. А. Платэ в начале 1960-х годов. За рубежом механосинтезом полимеров и композитов на их основе занимаются исследовательские группы профессоров С. Гратца и Л. Борхарда (Германия), Ж. Г. Кима (Корея), а также Т. Фрищича (Англия).

Предмет исследования – ПВХ (винипласт), полимеры и УФ мембраны, полученные с использованием пост-модифицированных и модифицированных структур ПВХ.

Объект исследования – механосинтез пост-модифицированных (ПМ) производных на основе ПВХ и *N*- и *S*-нуклеофильных реагентов; фазово-инверсионный способ получения: УФ мембран на основе ПВХ (винипласта) и его структур, модифицированных тиофенолами и наночастицами диоксида кремния.

Цель диссертационной работы – расширение спектра доступных, эффективных и экологически приемлемых плоских поливинилхлоридных УФ мембран для очистки СВ, содержащих нефтепродукты, за счет использования в процессе их изготовления ПВХ, его пост-модифицированных производных и наночастиц диоксида кремния.

Для достижения поставленной цели решался комплекс следующих теоретических, научно-технических и экспериментальных задач:

В ходе теоретических исследований:

- литературный обзор и анализ: методов пост-полимеризационной функционализации полимеров, в том числе ПВХ; состояния и значения мембранных способов в технологии очистки СВ автомоек; обоснование выбора полимера для экспериментальных исследований; характеристик и свойств основных загрязнителей СВ автомоек; способов модификации и совершенствования структур УФ мембран.

В ходе экспериментальных исследований:

- изучение возможности и подбор условий химической модификации ПВХ *N*-, *S*-, *O*-нуклеофильными реагентами посредством механосинтеза (шарового измельчения) и с проведением реакций в среде растворителя; синтез производных ПВХ методом пост-полимеризационной функционализации;

- получение УФ мембран на основе: ПВХ (винипласта); ПВХ и его ПМ производных; ПВХ, модифицированного наночастицами диоксида кремния.

- исследование, анализ и сравнение состава, строения, структурных, морфологических и других характеристик полученных новых видов полимеров и УФ мембран с помощью инструментальных и химических методов; оценка свойств и эксплуатационных характеристик УФ мембран на примере очистки СВ автомоек.

Научная новизна и теоретическая значимость.

1. Впервые осуществлена химическая модификация ПВХ методом пост-полимеризационной функционализации в условиях механосинтеза.

2. С помощью ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии (ГПХ) доказана возможность протекания химического взаимодействия ПВХ с *N*-, *S*-нуклеофильными реагентами в условиях механосинтеза – контактного измельчения реагентов в шаровой мельнице.

3. Впервые получены новые производные ПВХ, модифицированные фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов, а именно ПВХ, модифицированный фрагментами: азолоазинов, α-аминометил-фосфонатов; оснований Шиффа и аза-триптицена.

4. Впервые проведена структурная модификация УФ мембран на основе ПВХ его производными, полученными методом пост-полимеризационной функционализации ПВХ

фрагментами тиофенолов в условиях механосинтеза.

5. Методом мокрого формования (фазовой инверсии) впервые получены композитные плосколистовые УФ мембраны на основе ПВХ, модифицированного: 1) производными ПВХ, содержащими фрагменты тиофенолов; 2) наночастицами диоксида кремния.

6. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) доказано, что увеличение концентрации ПВХ в отливочном растворе мембран с 14 до 16 % приводит: 1) к уменьшению размеров макропустот и увеличению толщины мембран; 2) к снижению их проницаемости и ухудшению противообрастающих свойств мембран, используемых для очистки СВ автомоек.

7. Доказано, что структура, морфология и свойства изготовленных УФ мембран зависят от: 1) концентрации ПВХ и дозы добавленных в отливочный раствор ПВХ наночастиц диоксида кремния (исследовано 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 % (масс.)); 2) состава добавленных в отливочный раствор ПВХ его производных, содержащих фрагменты тиофенолов.

8. Показано, что модификация структуры УФ мембран наночастицами диоксида кремния и производными ПВХ, содержащими фрагменты тиофенолов, способствует улучшению их эксплуатационных характеристик, что выражается в увеличении эффективности удержания загрязнителей СВ автомоек, включая взвешенные вещества и нефтепродукты, по сравнению с ПВХ мембранами без добавок.

Практическая ценность работы заключается: в разработке сравнительно простых и эффективных технологических приемов получения производных ПВХ, модифицированных фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов методом пост-полимеризационной функционализации в условиях механосинтеза; в получении новых видов УФ-мембран, эффективных для очистки СВ автомоек, изготовленных: 1) из различных концентраций ПВХ (14, 15 и 16 % (масс.)) в отливочном растворе; 2) из отливочного раствора на основе ПВХ и модифицирующих добавок в виде производных ПВХ, содержащих фрагменты тиофенолов, а также в виде модифицированных додецилсульфонатом натрия (ДСН) наночастиц диоксида кремния.

Личный вклад автора состоит: в поиске, анализе и систематизации литературных данных с учетом цели и задач работы; в формировании на их основе аналитического обзора литературы; в планировании, осуществлении и описании экспериментальных исследований по синтезу новых производных ПВХ, а также изготовлению УФ мембран; в анализе качественного состава СВ до и после очистки с использованием УФ мембран; в обработке и обсуждении результатов экспериментов; в интерпретации результатов исследований новых структур синтезированных материалов и УФ мембран, полученных с помощью современного набора инструментальных методов; подготовке публикаций на их основе, а также в представлении этих результатов на конференциях.

Методология и методы диссертационного исследования заключались в:

1) поиске и разработке подходов к химическому синтезу новых производных ПВХ, содержащих *N*- и *S*-фрагменты, а также других методов модификации ПВХ;

2) получении фазово-инверсионным способом новых видов УФ мембран: а) на основе ПВХ; б) на основе ПВХ и добавок его производных, химически модифицированных методом пост-полимеризационной функционализации в условиях механосинтеза; в) на основе ПВХ и модифицированных додецилсульфонатом натрия (ДСН) наночастиц диоксида кремния;

3) в применении необходимого набора инструментальных и расчётно-аналитических методов: для установления состава новых производных ПВХ; для оценки структурных и морфологических характеристик УФ мембран и их эффективности для очистки СВ автомоек;

4) в использовании реагентов, коммерчески доступных или полученных по известным или оптимизированным методикам.

Достоверность и обоснованность работы обеспечена: в части доказательства структуры и состава полученных новых производных ПВХ – применением необходимого набора инструментальных методов, а именно: ¹H ЯМР-, ИК-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, элементного анализа, гель-проникающей хроматографии; в части получения УФ мембран – применением методов СЭМ, АСМ; ИК-спектроскопии с преобразованиями Фурье (FTIR); применением расчетно-аналитических методов и известных формул; определением содержания типовых примесей в СВ автомоек с использованием методик ПНД Ф из Госреестра РФ. Экспериментальная часть работ проведена при использовании оборудования кафедры органической и биомолекулярной химии, кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии, а также Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий Химико-технологического института УрФУ. Инструментальные исследования проводились в условиях специализированных лабораторий и на базе оборудования УрФУ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Обоснование выбора исходного материала (ПВХ) для проведения экспериментальных исследований по получению на его основе новых видов модифицированных производных методом пост-полимеризационной функционализации и новых видов УФ мембран.

2. Механосинтез производных ПВХ, модифицированных фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов, в процессе пост-полимеризационной функционализации. Результаты инструментального установления их структуры и состава. Выбор модифицированных производных ПВХ для изготовления мембран.

3. Получение новых структур УФ мембран методом мокрого формования (фазовой инверсии): на основе ПВХ; на основе ПВХ и добавок его модифицированных производных, полученных механосинтезом в процессе пост-полимеризационной функционализации; на основе ПВХ и добавок (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 % (масс.)), модифицированных ДСН наночастиц диоксида кремния.

4. Результаты и интерпретация инструментального исследования структурных, морфологических и других характеристик полученных УФ мембран. Оценочные параметры УФ мембран.

5. Результаты экспериментального исследования эффективности полученных УФ мембран для очистки СВ автомоек от основных загрязнителей. Оценка влияния структуры и морфологии мембран на эффективность очистки СВ.

Апробация работы. Основные результаты данного диссертационного исследования представлены и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: Sino-Russian ASRTU Forum Ecology and Environmental Sciences (г. Екатеринбург, 2020); the 9th Jordan International Chemical Engineering Conference (Aman, Jordan, 2021); IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (г. Санкт-Петербург, 2022); XVI международной научно-практической конференции СУЭБ (г. Екатеринбург, 2022); международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (г. Курск, 2023); XII международной научно-практической конференции «Актуальные аспекты развития науки и общества в эпоху цифровой трансформации» (г. Москва, 2023); LIX международной научно-практической

конференции «Advances in Science and Technology» (г. Москва, 2024); международной научно-практической конференции «Проблемы научно-практической деятельности. Поиск и выбор инновационных решений» (г. Екатеринбург, 2024).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 12 публикациях, в том числе 4 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 3 статьи индексируются в международных базах цитирования, таких как *Scopus*.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим объемом 140 страниц состоит из четырех основных глав, включающих аналитический обзор литературы, экспериментальную часть (2 главы) и обсуждение результатов; а также оглавление, введение, заключение, список использованной литературы, сокращения и обозначения. Работа содержит 141 ссылку на литературные источники, 18 таблиц и 86 рисунков.

Благодарности. Автор выражает сердечную благодарность и глубочайшую признательность за научное руководство и поддержку научным руководителям диссертационной работы: д.т.н., профессору Сабировой Т. М и д.х.н., профессору РАН Зырянову Г. В.; за большую помощь, консультации и поддержку в проведении работы – профессору Кусай Ф. Алсалхи (Ирак); а также другим специалистам и службам, способствующим проведению и завершению диссертационного исследования: к.х.н. Аль-Итхави В. К. А. (Ирак), к.х.н. Никонову И. Л., к.х.н. Хасанову А. Ф., Баклыкову А. В., Трофимову А.А., Платонову В.А., Надточий В. В., к.ф.-м.н. Горьковенко А. Н., д.х.н. Копчуку Д. С., к.х.н. Ковалеву И.С., к.х.н. Ельцову О. С. и коллективу лаборатории структурных исследований и физико-химических методов анализа ХТИ УрФУ; директору ХТИ УрФУ, д.х.н. доценту Вараксину М. В.; директору НО и ИЦХФТ ХТИ УрФУ, д.х.н., профессору Козициной А. Н.; зав. кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ, д.х.н., профессору, чл.-корр. РАН Русинову В. Л., д.х.н., профессору, академику РАН Чарушину В. Н., д.х.н., профессору, академику РАН Чупахину О. Н.; коллективам: кафедр химической технологии топлива и промышленной экологии, а также органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ; лаборатории зеленых методов, перспективных материалов и биотехнологий, НО и ИЦХФТ ХТИ УрФУ; сотрудникам Химико-технологического института УрФУ и Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов экспериментальных исследований.

В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены: рост значения мембранных технологий в различных отраслях промышленности, в том числе расширение их использования для очистки СВ и газоразделения; полимеры и способы, применяемые для изготовления мембран; обоснование выбора ПВХ для проведения экспериментальных исследований; способы пост-полимеризационной функционализации полимеров, включая ПВХ, для внедрения в них фрагментов *N*-, *S*-, *O*-нуклеофилов.

Во второй главе диссертационного исследования приводятся схемы и оценка результатов получения новых ПМ производных ПВХ, полученных методом пост-полимеризационной функционализации ПВХ нуклеофильными реагентами в среде растворителей и в условиях механосинтеза с выбором из их числа модифицированных полимеров для изготовления УФ мембран.

Пост-полимеризационная функционализация (ППФ) является достаточно простым и эффективным способом ввода различных функциональных групп в основу коммерческих полимеров, что обычно не приводит к изменению длины полимерной цепи. Поэтому полученные полимеры обычно отличаются от исходных только присоединенными группами или боковыми цепями, что оказывает влияние на их свойства. Как известно, ПВХ подвержен ППФ фрагментами *N*-, *O*-, *S*-центрированных нуклеофилов в растворах, приводящей к образованию его соответствующих производных с разной степенью замещения атомов хлора. Данный метод также используется для дехлорирования ПВХ-содержащих отходов в процессе их утилизации. Известными недостатками ППФ ПВХ в растворах являются: вероятность получения производных ПВХ с низкой растворимостью; протекание побочных процессов дегидрохлорирования, приводящих к образованию этиленовых фрагментов; длительное время реакции и другие.

Таким образом, учитывая доступность ПВХ и возможность его использования для создания материалов различного назначения, в том числе для изготовления УФ мембран, поиск новых подходов для синтеза полимерных материалов на его основе, пригодных для изготовления новых видов УФ мембран, является **актуальной задачей** исследований.

В подразделах 2.1 – 2.3 приведены описания: использованного лабораторного оборудования и методик экспериментального синтеза производных ПВХ методом его пост-полимеризационной функционализации нуклеофильными реагентами; методика изготовления плоских УФ мембран фазово-инверсионным (мокрого формования) способом; реагенты, использованные в экспериментах в рамках главы 2 (таблица 1).

Таблица 1 – Реагенты и растворители, использованные в экспериментах в рамках главы 2

Наименование	Химическая формула, характеристика
1. Поли(винил)хлорид (ПВХ), винипласт	$(C_2H_3Cl)_n$. $m = 65$ кг/моль; белые гранулы; $\rho = 1380$ кг/м ³ .
2. Диметилформаид (ДМФА)	$(CH_3)_2N-C(=O)H$, бесцветная жидкость, растворитель, $\rho = 945$ кг/м ³ .
3. Карбонат кальция (поташ)	K_2CO_3 , белый порошок.
4. Циклогексанон	$(CH_2)_5CO$, бесцветная маслянистая жидкость, растворитель, $\rho = 948$ кг/м ³ .

Задачами экспериментальных исследований, решаемыми в данной главе, было исследование возможности ППФ ПВХ как в среде растворителя, так и без него, а именно способом механосинтеза, заключающимся в контактировании ПВХ и реагентов в условиях смешения и измельчения в барабанной шаровой мельнице (далее **шарового измельчения**) при загрузке в барабан ~ 35 % стальных шаров диаметром 10 мм и вращении барабана со скоростью 500 об/мин.

В подразделе 2.4 приводится описание условий исследования и влияния шарового измельчения на степень ППФ ПВХ фрагментами выбранных *N*-, *S*-, *O*-нуклеофильных реагентов. Эксперименты были начаты с исследования влияния шарового измельчения при 500 об/мин в течение 4 ч на свойства ПВХ – винипласта. С помощью гель-проникающей

хроматографии (ГПХ) было установлено, что шаровое измельчение не приводит к разрушению основной цепи ПВХ и его дехлорированию, так как не наблюдалось изменения его молекулярной массы (m).

При исследовании пост-полимеризационной функционализации ПВХ фрагментами *N*-центрированных нуклеофилов было установлено, что в результате взаимодействия ПВХ **2.1** с этаноламином **2.2** и этилендиамином **2.3** в растворе ДМФА в присутствии поташа (K_2CO_3) в условиях перемешивания при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов не наблюдаются ожидаемых продуктов *инсо*-аминирования **2.4** – **2.5**, а происходит только образование полимера **2.6** без замещения хлора (рисунок 1).

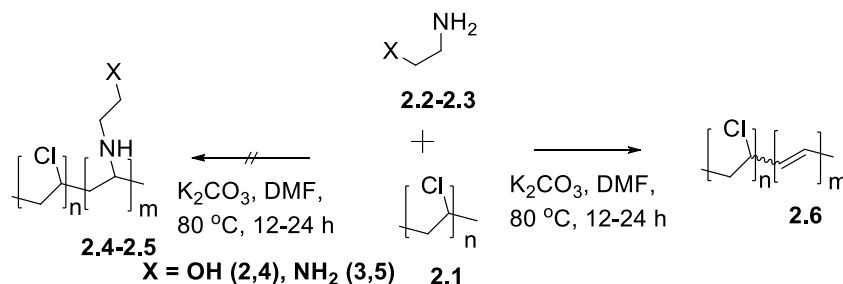


Рисунок 1 – Схема исследования пост-полимеризационной функционализации ПВХ фрагментами *N*-нуклеофилов

На следующем этапе экспериментальных работ была исследована ППФ ПВХ ранее описанными^{1,2} препаративно полученными натриевыми солями азолазинов **2.7** и **2.8** в качестве *N*-нуклеофилов в растворе ДМФА (рисунок 2). Однако это также не привело к образованию *N*-фрагментированных производных ПВХ.

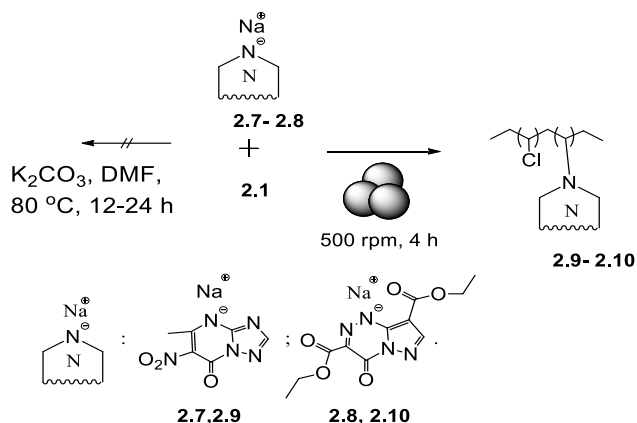


Рисунок 2 – Схема исследования модификации ПВХ Na-солями азолазинов

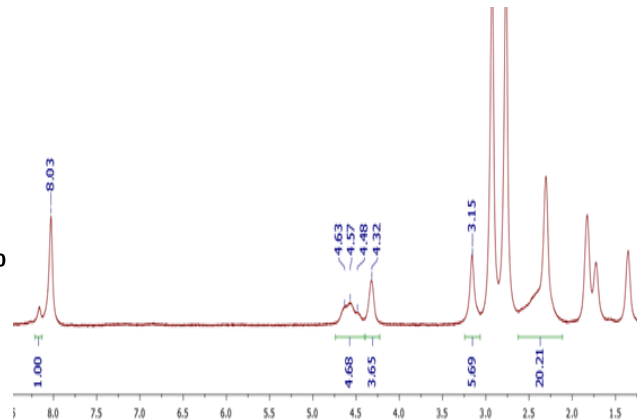


Рисунок 3 – Спектр ЯМР ^1H ПВХ (ДМФА- d_7) полимера **2.10**

Более результативным оказалось проведение этого процесса в условиях механосинтеза. Так, при совместном шаровом измельчении ПВХ с солями **2.7** и **2.8** в течение 4 ч были получены полимеры **2.9** и **2.10** в виде бесцветных осадков (рисунок 2). В спектрах ЯМР ^1H данных полимеров (рисунок 3) можно отметить присутствие сигналов протонов фрагментов азолазинов в виде однопротонных синглетов в области 8 м. д. (СН-азол), а также сигналов протонов заместителей азолазиновых фрагментов. Кроме этого, наблюдались характеристические сигналы протонов фрагментов ПВХ в виде мультиплетов при 4.42–4.75 м.

¹ Baklykov A.V. et al. Drug Dev. Regist. – 2018. – Vol. 2. – № 23. – С. 78 – 83.

² Rusinov V.L. et al. Arch. Pharm. Chem. Life Sci. – 2017. – Vol. 350. – Is. 5. – e1600361.

д. ($\text{CH}_2\text{СНХСН}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Het) (рисунок 3). Степень замещения хлора (10 % для полимера **2.9** и 20 % в случае **2.10**) была рассчитана путем анализа соотношения интегральной интенсивности сигналов резонанса протонов СНХ ($\text{X} = \text{Cl}$ или азолоазин) фрагментов ПВХ, наблюдаемых в виде мультиплетов при 4.45–4.75 м. д., к таковой для резонанса протонов фрагмента СН азола (синглеты в области 8.00 м. д.). Согласно данным ГПХ, модификация ПВХ приводит к увеличению среднечисловой молекулярной массы (M_n) для полимера **2.9** до 104.7 кДа ($\text{PDI} = 1.4$), а для полимера **2.10** до 80.4 кДа ($\text{PDI} = 1.4$), по сравнению с $M_n \approx 65$ кДа для исходного ПВХ. Также, согласно данным элементного анализа, наблюдается падение содержания хлора в полимерах **2.9** – **2.10** с одновременным ростом содержания азота, причем в нескольких параллельных аналитических пробах наблюдалось различие результатов в пределах 0.3%, что свидетельствует об однородности полимера в объеме и косвенно подтверждает ковалентное присоединение (путем формирования C-N -связи) фрагментов азагетероциклов к ПВХ.

Исходя из того, что вышеупомянутые азагетероциклы обладают доказанной биологической активностью, а именно противовирусной (**2.7**) или противодиабетической (**2.8**), полученные полимеры **2.9** – **2.10** представляют интерес для исследования их свойств в качестве возможных полимерных лекарств.

К аналогичному результату – получению полимера **2.12** – приводит взаимодействие ПВХ с фталимидом калия **2.11** в условиях механосинтеза (рисунок 4). Образование полимера было подтверждено данными ^1H ЯМР: наряду с сигналами ПВХ присутствуют сигналы фталимида в виде мультиплетов в области 7.00 – 7.60 м. д., а также данными ГПХ: $M_n = 100.96$ кДа ($\text{PDI} = 1.37$).

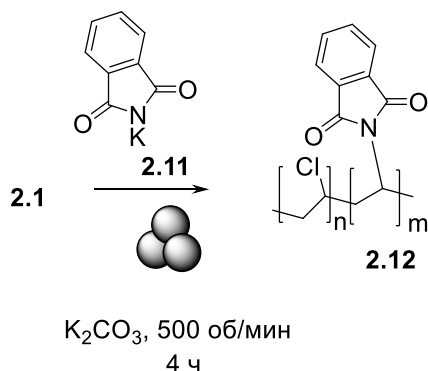


Рисунок 4 – Схема механосинтеза ПВХ, модифицированного фталимидом калия

Таким образом, установлено, что использование механосинтеза позволяет эффективно осуществить пост-модификацию ПВХ фрагментами таких нетипичных N -нуклеофилов, как фталимиды и циклические азины. В последнем случае были получены возможные представители так называемых полимерных лекарств.

Для исследования возможности ПП функционализации ПВХ фрагментами ***O*-нуклеофилов** были использованы фенолы. Известно, что фенолы взаимодействуют с ПВХ с образованием побочных продуктов C -алкилирования, а именно *para*-замещенных фенолов. Поэтому для предотвращения процесса C -алкилирования были выбраны фенолы **2.13**–**2.14**, уже имеющие заместители в *para*-положении. Реакция проводилась в условиях шарового измельчения в течение 4 часов в присутствии K_2CO_3 (рисунок 5).

В результате проведенного эксперимента были получены бесцветные осадки, которые, по-видимому, представляют собой соединения включения с содержанием фенолов ~10 % (по данным ЯМР ^1H), так как по данным ГПХ не наблюдалось увеличения молекулярной массы ожидаемых продуктов реакции – полимеров **2.15**, **2.16**. Также неудачной была попытка ПМ ПВХ фрагментами тиакаликс[4]арена.

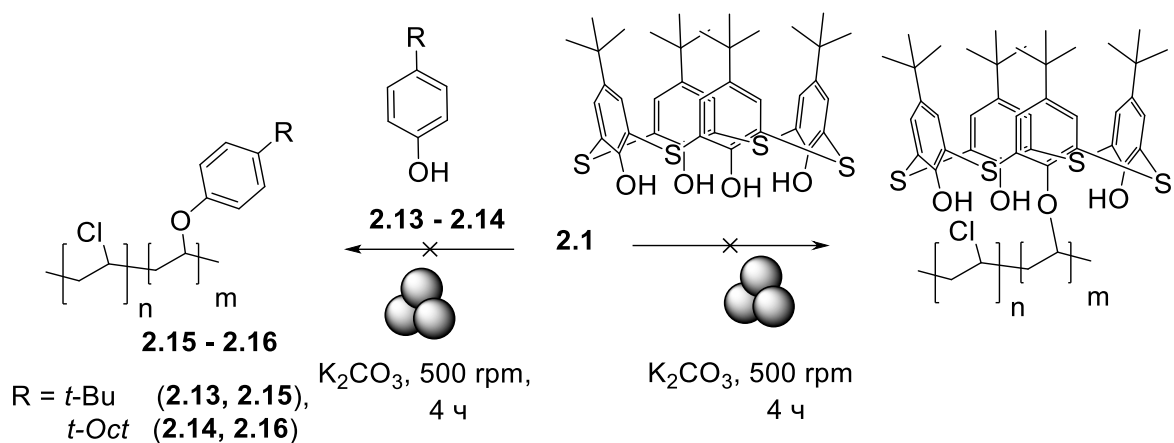


Рисунок 5 – Схема исследования взаимодействия ПВХ с *para*-замещенными фенолами

Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях **механосинтеза *O*-модифицированные** продукты ПВХ **не образуются**.

***S*-Нуклеофилы**, в частности тиофенолы, являются наиболее распространенными синтонами, применяемыми для модификации ПВХ в растворах. В рамках работы была исследована возможность ППФ ПВХ тиофенолами **2.17 – 2.22** в условиях шарового измельчения в присутствии K_2CO_3 в течение 4 часов (рисунок 6).

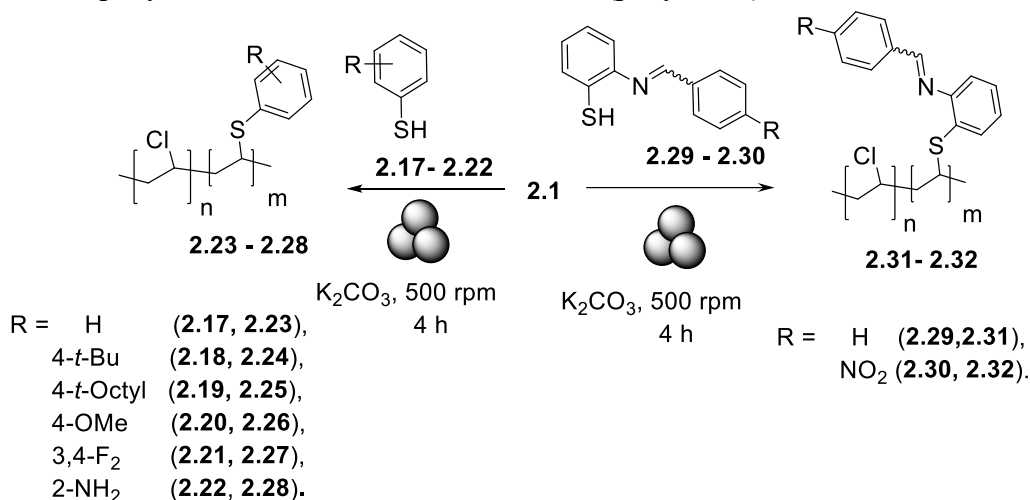


Рисунок 6 – Схема исследования модификации ПВХ фрагментами *S*-нуклеофилов

В результате проведенного эксперимента были синтезированы арилтиозамещенные полимеры **2.23 – 2.28**. Наряду с широко распространенными *S*-нуклеофилами, а именно тиофенолом **2.17** (**2.23**: $M_n = 100.96$ kDa (PDI = 1.37)) и 4-метокситиофенолом **2.20** (**2.26**: $M_n = 135.42$ kDa (PDI = 1.26)), эффективность механосинтеза также была доказана для введения в ПВХ фрагментов 3,4-дифторбензолтиола **2.21** (**2.27**: $M_n = 125$ kDa (PDI = 1.36)), 4-*трет*-бутилтиофенола **2.18** (**2.24**: $M_n = 105$ kDa (PDI = 1.42)), 4-*трет*-октилтиофенола **2.19**, а также *o*-аминотиофенола **2.22**.

В последнем случае реакция протекает с высокой степенью региоселективности с образованием исключительно *S*-анилино-замещенного полимера **2.28**. Дополнительно, взаимодействием ПВХ с основаниями Шиффа **2.29 – 2.30** были синтезированы полимеры **2.31 – 2.32** (рисунок 6).

Все описанные в данном разделе полимеры имели вид мелкокристаллических осадков с окраской от бежевой до коричневой. В спектрах ЯМР 1H полимеров **2.23 – 2.28**, наряду с

сигналами резонанса протонов СНХ (X = Cl или S-арил) фрагментов ПВХ, наблюдаемых в виде мультиплетов при 4.45 – 4.75 м. д., присутствуют сигналы резонанса протонов ароматических фрагментов в виде мультиплетов в области 7.20–7.65 м. д.

В ЯМР ^1H спектрах полимерных оснований Шиффа **2.31** и **2.32** дополнительно к сигналам резонанса протонов фрагментов СНХ (X = Cl или S-арил) и S-арильного заместителя присутствуют характеристические сигналы резонанса протонов группы N=CH в виде синглета в области 9.00 м. д., а также сигналы резонанса протонов ароматических заместителей при азометиновом фрагменте. По данным ГПХ M_n полученных полимеров составила 120 kDa (PDI = 1.4) для **2.31** и 122 kDa (PDI = 1.3) для **2.32**.

Также была исследована возможность модификации ПВХ фрагментами α -аминометилфосфонатов. Для этого была осуществлена четырехкомпонентная реакция между ПВХ, *o*-аминотиофенолом **2.22**, диэтилфосфонатом **2.33** и бензойным альдегидом **2.34** в присутствии K_2CO_3 в условиях шарового измельчения в течение 4 часов (рисунок 7).

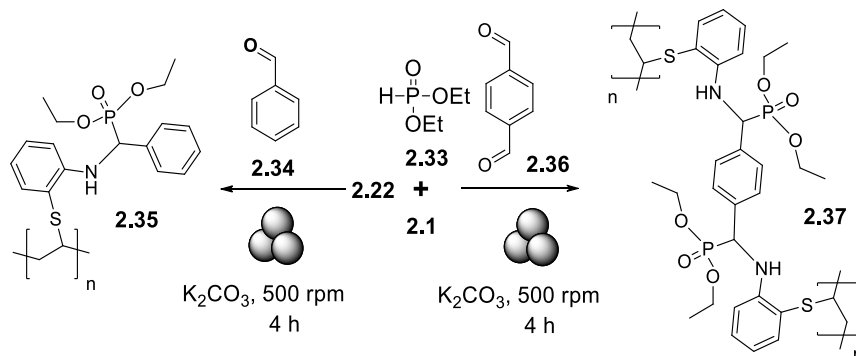


Рисунок 7 – Схема функционализации ПВХ фрагментами α -аминометилфосфонатов (реакция Кабачника-Филдса)

Полученный полимерный α -аминометилфосфонат **2.35** ($M_n = 93$ kDa (PDI = 1.42)) был выделен в виде коричневого осадка и охарактеризован методами спектроскопии ЯМР ^1H и ИК. В спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в виде мультиплета при 7.25 – 7.55 м. д., сигнал резонанса протона при sp^3 -гибризованном атоме углерода аминметилфосфонатного фрагмента в виде уширенного синглета при 3.75 м. д. и сигналы резонанса протонов группы OCH_2CH_3 в виде мультиплетов при 4.14 м. д. и 1.20 м. д. В ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения группы P=O при 1165 см^{-1} , а также фрагментов P-C-O при 1055 см^{-1} , OCH_3 при 2960 см^{-1} и NH фрагмента амида при 3460 см^{-1} .

В рамках данного исследования была осуществлена попытка получения кросс-связанного полимерного α -аминометилфосфоната, а именно полимера **2.37**, путем четырехкомпонентной реакции между ПВХ, 2-аминозамещенным тиофенолом, диэтилфосфонатом и терефталевым альдегидом **2.36** в условиях шарового измельчения в течение 4 часов. Был получен бесцветный осадок, нерастворимый в органических растворителях (в отличие от исходного ПВХ и полимера **2.35**), который, по-видимому, представляет собой кросс-связанный полимерный α -аминометилфосфонат **2.37**. Данный полимер был охарактеризован методом ИК-спектроскопии: в ИК-спектре (KBr) данного полимера фиксируется присутствие фрагментов P=O (1165 см^{-1}), P-C-O (1055 см^{-1}), OCH_2 (2960 см^{-1}), а также фрагмента NH (3460 см^{-1}), что в целом согласуется с литературными данными.

Также была изучена возможность введения в состав ПВХ фрагментов гетероцикла, представленного в структуре некоторых биологически активных веществ, а именно

бензо[*d*]тиазол-2-тиола **2.38**. В результате был получен азол-модифицированный ПВХ **2.39** ($M_n = 115$ kDa (PDI = 1.4)) в виде желтоватого осадка (рисунок 8). В ^1H ЯМР спектре полимера **2.39**, аналогично вышеописанным примерам, присутствуют сигналы протонов остатка бензо[*d*]тиазол-2-тиола в виде мультиплетов в области 7.08–7.50 м. д., а также ПВХ.

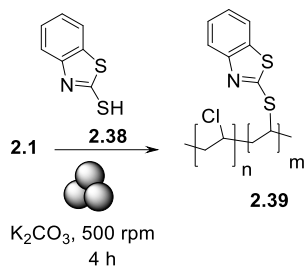


Рисунок 8 – Модификация ПВХ фрагментом бензо[*d*]тиазол-2-тиола

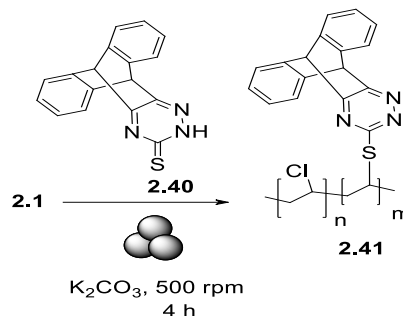


Рисунок 9 – Схема получения триазатриптицен-замещенного ПВХ

Полимеры на основе иптиценов (простейшим представителем данного класса соединений является триптицен) представляют интерес для получения пористых материалов, применяющихся в сепарационных и адсорбционных технологиях. В рамках работы была исследована возможность введения в состав ПВХ фрагментов триазатриптицена, а именно 1,2,4-триазин-3-тиона **2.40**. Для этого было осуществлено взаимодействие **2.1** с **2.40** в условиях шарового измельчения в течение 4 часов в присутствии K_2CO_3 , в результате которого был получен триптицен-замещенный ПВХ **2.41** ($M_n = 107$ kDa (PDI = 1.38)) (рисунок 9).

Полученный полимер был выделен в виде зеленоватого осадка и охарактеризован методом ЯМР ^1H . Так, в ЯМР спектре **2.41** присутствуют характеристические сигналы протонов фрагментов ПВХ в виде мультиплетов при 4.42–4.75 м. д. ($\text{CH}_2\text{CHXCH}_2$ (X = Cl, SHet)) и фрагмента триптицена в виде двух синглетов в области 5.23 м. д. и 5.56 м. д., а также двух мультиплетов в области 7.10–7.12 м. д. и 7.52–7.54 м. д.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов была установлена возможность пост-полимерной функционализации ПВХ фрагментами *S*-нуклеофилов в условиях механосинтеза, а именно: фрагментами тиофенолов и их производных; бензо[*d*]тиазол-2-тиола и 3-меркапто-1,2,4-триазина, содержащего фрагмент триптицена. В последнем случае был получен триптицен-содержащий ПВХ.

Все полученные с использованием механосинтеза полимеры, имеющие вид твердой массы, извлекали из барабана мельницы, обрабатывали разбавленным водой метанолом ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2:1$), отфильтровывали от жидкости, промывали осадок на фильтре водным раствором метанола несколько раз, далее несколько раз переосаждали из раствора ДМФА или ТГФ метанолом, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 ч.

Перед выбором полимеров для изготовления УФ мембран была проведена предварительная проверка их растворимости в смеси тетрагидрофурана и *N*-метил-2-пирролидона (NMP). Из числа синтезированных полимеров, приемлемую для приготовления отливочных растворов мембран растворимость показали только производные ПВХ, модифицированные тиофенолами.

Таким образом, с учетом цели настоящей работы для получения УФ мембран были выбраны три следующих полученных с использованием механосинтеза производных ПВХ: ПВХ, модифицированный фрагментами тиофенола **2.23** (ПВХ-ТФ); ПВХ, модифицированный

фрагментами 4-*трет*-бутилтиофенола **2.24** (ПВХ-БТФ); ПВХ, модифицированный фрагментами 4-*трет*-октилтиофенола **2.25** (ПВХ-ОТФ).

С учетом *олеофильности* введенных в структуру ПВХ модифицирующих агентов, обусловленной наличием в них алкильных и ароматических фрагментов, свойственных компонентам нефтепродуктов, предполагалось, что использование их для модификации структуры УФ мембран может улучшить удержание ими нефтепродуктов СВ.

В третьей главе экспериментальных исследований представлено описание лабораторного оборудования, методик **изготовления** и исследования основных характеристик УФ мембран, полученных: 1) на основе ПВХ в растворе диметилацетамида (ДМАА) с разными предварительно подобранными концентрациями; 2) на основе структур ПВХ, модифицированных вновь синтезированными производными ПВХ, а также наночастицами диоксида кремния. Также приведена схема УФ установки.

В подразделе 3.1 приводится характеристика реагентов и растворителей (таблица 2), использованных в экспериментах при изготовлении плосколистовых УФ мембран фазово-инверсионным методом (методом мокрого формования).

Таблица 2 – Реагенты и материалы для синтеза УФ мембран

Наименование	Химическая формула, характеристика
Диоксид кремния	SiO ₂ . Удельная поверхность ~ 640 м ² /г, ρ = 937 кг/м ³ , размер частиц 15–20 нм
Додецилсульфонат натрия (ДСН)	ПАВ. C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄ , М.М. 288,372 г/моль
N,N-Диметилацетамид (ДМАА)	CH ₃ CON(CH ₃) ₂ . ρ = 940 кг/м ³ (25 °С). T _{кип.} = 164–166 °С, растворитель
Пост-модифицированные производные ПВХ	ПВХ-ОТФ, ПВХ-БТФ; ПВХ-ТФ – добавки в отливочный раствор ПВХ
Тетрагидрофуран (ТГФ)	(CH ₂) ₄ O. ρ = 899 кг/м ³ (25 °С). T _{кип.} = 65–67 °С, растворитель
N-метил-2-пирролидон NMP)	C ₅ H ₉ NO. ρ = 1028 кг/м ³ (25 °С). T _{кип.} = 202 °С, растворитель

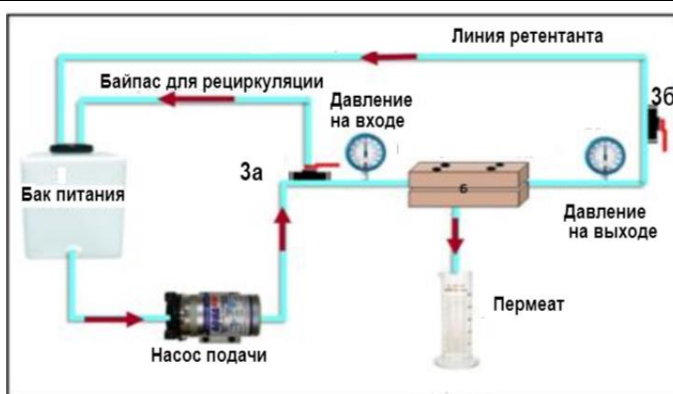


Рисунок 10 – Принципиальная схема УФ установки

Рисунок 11 – мембранный модуль

УФ установка, принципиальная схема которой представлена выше (рисунок 10), предназначена для исследования эксплуатационных характеристик мембран: проницаемости (J), эффективности удержания загрязнителей СВ ($R\%$) и коэффициента восстановления потока (FRR).

На рисунке 11 представлен основной конструкционный элемент УФ установки – кассетный мембранный модуль, изготовленный из тефлона, оснащенный входным и выходным штуцерами для воды.

В таблице 3 приведены основные показатели, характеризующие загрязнённость использованных в экспериментах СВ автомоек. Краткое описание аналитических методик определения данных показателей приводится далее.

Таблица 3 – Исходное качество исследованных проб СВ автомойки г. Екатеринбурга

Показатели	Размерность	Значения показателей СВ
Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ)	мг/л	2.6 – 10.61
Нефтепродукты (НП)	мг/л	35 – 172.8
Бихроматная окисляемость (ХПК)	мгО ₂ /л	220 – 310
Общее содержание твердых взвешенных веществ (ТВВ)	мг/л	28 – 649

В подразделе 3.2 приведены методики изготовления УФ мембран. С учетом приемлемой растворимости ПВХ (винипласта) в ДМАА, а его вновь синтезированных постмодифицированных производных в смеси ТГФ и NMP, для получения плоских УФ мембран был выбран известный и сравнительно простой для реализации метод мокрого формования (фазовой инверсии). Он заключается в следующем: 1) в приготовлении заданной концентрации ПВХ в исследуемом растворителе (или смеси растворителей) с использованием нагрева, последующей отливке раствора полимера на стеклянную подложку (пластину), помещенную на стол моторизованного аппликатора пленки; 2) в выравнивании слоя отливки на пластине формовочным ножом с зазором 100–200 мкм; 3) в коагуляции отливки путем погружения ее на пластине в водяную баню с деионизированной (ДИ) водой до свободного отделения образовавшейся пленки (мембраны) от стекла, свидетельствующей о завершении процесса инверсии фаз.

В число задач, решаемых при получении УФ мембран на основе ПВХ, входило: 1) исследование влияния концентрации отливочного раствора ПВХ в ДМАА на эксплуатационные характеристики УФ мембран; 2) выбор оптимальной концентрации ПВХ в ДМАА для использования ее в процессе получения новых видов композитных УФ мембран, исходя из результатов оценки проницаемости ПВХ мембран и эффективности удержания ими загрязнителей СВ автомоек.

Для этого были исследованы следующие концентрации отливочных растворов ПВХ в ДМАА, % (масс.): 14, 15 и 16, а полученные мембраны обозначены, соответственно: ПВХ 14, ПВХ 15 и ПВХ 16. В таблице 4 приведены результаты исследования проницаемости данных УФ мембран и оценка их эффективности по удержанию загрязнителей СВ автомоек г. Екатеринбурга (степени очистки СВ).

Таблица 4 – Результаты экспериментального исследования проницаемости УФ мембран и удержания ими загрязнителей СВ автомойки

Вид мембраны	Проницаемость (J), л/м ² ×ч		Степень очистки СВ автомойки (R, %) от		
	ДИ	СВ автомойки	нефтепродуктов	взвешенных веществ	ХПК
ПВХ 14	154.34	108.36	55.4	64.3	63.6
ПВХ 15	83.07	67.15	60.2	46.4	50
ПВХ 16	65.29	33.70	75.1	42.9	45.5

Из полученных данных можно увидеть: 1) закономерное снижение проницаемости УФ мембран с увеличением концентрации ПВХ в отливочном растворе мембраны с 14 до 16 %, как при фильтровании ДИ воды (от 154.34 до 65.29 л/м²×ч), так и для СВ автомойки (от 108.36 до 33.70 л/м²×час); 2) повышение степени очистки СВ от нефтепродуктов с ростом концентрации ПВХ в отливочном растворе мембран. Для объяснения этих и других

результатов далее были проведены исследования структурных, морфологических и других характеристик мембран.

С учетом удовлетворительных результатов удержания загрязнителей СВ автомойки и намного большей проницаемости мембраны ПВХ 14, по сравнению с мембранами ПВХ 15 и ПВХ 16, для получения новых видов композитных УФ мембран была принята концентрация ПВХ в отливочном растворе, равная 14 % (масс.).

Для приготовления отливочных растворов композитных мембран на основе ПВХ и его ПМ производных использовали смеси двух растворителей NMP и ТГФ (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика отливочных растворов и обозначение мембран

Вид ПМ ПВХ	ПВХ, % (масс.)	Концентрация полимера, % (масс.)	Количество, % (масс.)		Обозначение мембраны
			NMP	ТГФ	
2.25 ПВХ-ОТФ	14	4	70	12	ПП1
2.24 ПВХ-БТФ					ПП2
2.23 ПВХ-ТФ					ПП3

Исследуемый пост-модифицированный ПВХ растворяли в заданном соотношении смеси NMP и ТГФ при перемешивании магнитной мешалкой. Далее в полученный раствор небольшими порциями добавляли сухой ПВХ, обеспечивая содержание каждого компонента согласно таблице 5. Перемешивание смеси продолжали до полного растворения полимеров при 40 °С. Затем ее охлаждали до 20 °С и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин для удаления из раствора воздуха. Далее процесс проводили аналогично приведенному выше описанию изготовления ПВХ мембран.

Для получения нанокompозитных (НК) мембран в отливочный раствор с концентрацией ПВХ в ДМАА 14 % (масс.) вводили модифицированные додецилсульфонатом (ДСН) наночастицы диоксида кремния (НЧ SiO₂-ДСН), схема синтеза которых приведена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Схема химического синтеза НЧ SiO₂-ДСН

В таблице 6 приведены данные по дозе добавок НЧ SiO₂-ДСН (далее НЧ) в отливочные растворы мембран и обозначения полученных мембран.

Особенности получения НК УФ мембран: после полного растворения ПВХ в ДМАА при 40 °С в раствор вводили добавку НЧ SiO₂-ДСН (далее НЧ) в заданном весовом количестве в соответствие с таблицей 6. Полученную суспензию выливали в коагуляционную ванну с ДИ водой, где выдерживали ее для предотвращения агрегирования НЧ в течение 15 минут, а затем использовали для отливки мембраны с помощью автоматического пленочного аппликатора в соответствие с вышеописанной методикой изготовления мембран ПВХ. Данным способом было получено 5 образцов плосколистных УФ мембран, которые далее исследовались на общепринятые типовые характеристики, необходимые для оценки их свойств. Изготовление мембран проводили в трех параллелях в одинаковых условиях с последующим полным циклом исследования каждого образца.

Таблица 6 – Состав отливочных растворов и обозначения мембран

Доза SiO ₂ -ДСН, % (масс.)	Обозначение мембран	Доза НЧ SiO ₂ -ДСН, % (масс.)	Обозначение мембран
0	НЧ - 0	0.15	НЧ-0.15
0.05	НЧ - 0.05	0.20	НЧ-0.20
0.10	НЧ - 0.1	0.25	НЧ-0.25

В подразделе 3.3 приведены способы и аппаратура, использованные для исследования и определения структурных, морфологических, топологических, эксплуатационных и других характеристик полученных мембран. К их числу относятся: шероховатость поверхности, общая пористость, размер пор, толщина мембран и др.

Для изучения топографии поверхности (3D) и шероховатости изготовленных мембран использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) типа «Nova SPB» (Ntegra Prima), Россия, с размером изображения $\geq (10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m})$ и разрешением 500 пикселей. Визуализацию поперечного сечения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) типа «Tescan Vega» (4 LMS Instrument), Чехия. Поперечные срезы для СЭМ-теста готовили путем низкотемпературных сколов мембран в жидком азоте. Для определения толщины мембран использовали Толщиномер (NOVOTEST ТП-1).

Пористость мембраны ($\varepsilon\%$) рассчитывали по массе образца мембраны до и после погружения в деионизированную воду (ДИ) воду по формуле 1:

$$\varepsilon \% = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_p} \times 100, \text{ где} \quad (1)$$

ρ_p и ρ_m – плотность полимера (1.38 г/см^3) и плотность мембран, который находится по формуле 2:

$$\rho_m = \frac{M}{L \times W \times I}, \text{ где} \quad (2)$$

M – масса синтезированной мембраны (г); L , W , I – длина, ширина и толщина синтезированной мембраны соответственно (см^3).

Средний радиус пор (r_m) рассчитывали по формуле Герута-Элфорда-Ферри 3:

$$r_m = \frac{\sqrt{(2.9 - 1.75\varepsilon) 8\eta l Q}}{\varepsilon A \Delta P}, \text{ где} \quad (3)$$

η – вязкость воды при 25°C ($8.9 \times 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$);

Q – объем пермеата (потока вещества, проходящего через полупроницаемую мембрану в процессе мембранного разделения), $\text{м}^3/\text{с}$;

ΔP – давление 10000 Па ;

l – толщина мембраны, см ;

ε – пористость мембраны, равная $\varepsilon\% / 100$;

A – общая площадь пор в мембране, см^2 .

Подраздел 3.4 посвящен определению таких характеристик УФ мембран как: проницаемость, эффективность удержания загрязнителей СВ и коэффициент восстановления потока (FRR).

1) Проницаемость (J) – характеризует удельные потоки отфильтрованной ДИ и пермеата СВ автомойки, определяется по формуле 4:

$$J = \frac{V}{A \times t}, \text{ где} \quad (4)$$

J – удельный расход пермеата ($\text{л/м}^2 \times \text{ч}$);

V – объем заданной порции пермеата, отфильтрованной через мембрану (л);

A – эффективная площадь поверхности мембраны ($13,75 \text{ см}^2$);

t – время (час), затраченное на накопление заданной порции пермеата.

2) Степень очистки СВ от каждого загрязнителя (R, %) определяется по формуле 5:

$$R \% = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100, \text{ где} \quad (5)$$

C_f и C_p – концентрации загрязнителей на входе и выходе СВ из мембраны, соответственно.

Для анализа обрастания мембран определяли коэффициент восстановления потока FRR (flux recovery ratio) по формуле 6:

$$FRR = \left[\frac{J_2}{J_1} \right] \times 100, \text{ где} \quad (6)$$

J_1 – проницаемость мембраны на чистой воде;

J_2 – проницаемость регенерированной мембраны, то есть мембраны сначала использованной для очистки СВ автомойки, а затем подвергнутой обратной промывке ДИ водой в течение 90 мин.

В подразделе 3.5 приведены результаты исследования проницаемости и удержания загрязнителей СВ автомоек всех изготовленных мембран. Наибольшую проницаемость как при пропускании ДИ воды, так и СВ автомойки показали НК мембраны, модифицированные НЧ диоксида кремния, а наименьшую – мембраны, полученные модификацией ПВХ его ПМ производными. В свою очередь, наибольшее удержание загрязнителей СВ автомоек показали мембраны, изготовленные на основе ПВХ, модифицированного его ПМ производными.

Глава 4 посвящена обсуждению и объяснению полученных результатов экспериментальных исследований на основании анализа данных структурных, морфологических, топологических и других **характеристик изготовленных мембран.**

На рисунке 13 представлены СЭМ-изображения поверхности и структуры поперечного сечения композитных ПВХ-мембран в сопоставлении с мембраной ПВХ 14 (НЧ-0), то есть без модифицирующих добавок.

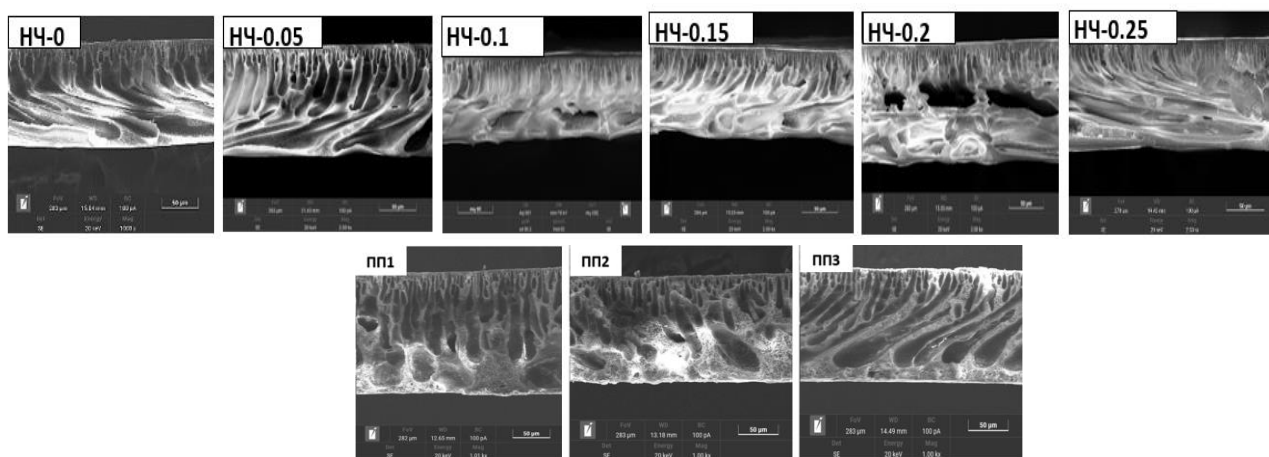


Рисунок 13 – СЭМ -изображения поперечного сечения мембран

Из представленных СЭМ-изображений видно, что увеличение дозы НЧ диоксида кремния в отливочном растворе привело к образованию более тонкой пальцеобразной структуры мембран и увеличению размера их верхних слоев, включающих макропустоты. На поверхности модифицированных мембран появился тонкий фильтрующий слой, а снизу – поддерживающий слой с макропустотами. То есть, можно сделать вывод, что на структуру поперечного сечения мембран НЧ-0.2 и НЧ-0.25 оказывает влияние накопление в их структуре НЧ, которые блокируют фильтрующие слои, что и приводит к снижению проницаемости мембран по мере увеличения их дозы в мембране. У мембран ПП1-ПП3 отмечается более выраженный тонкий и структурированный поверхностный слой, позволяющий предположить

о меньшем размере пор этих мембран (рисунок 13), что подтверждено расчетом, выполненным по формуле 3.

Таким образом, результаты СЭМ-изображения структуры поперечного сечения мембран позволяют сделать вывод о существенном влиянии модифицирующих добавок на морфологию мембраны.

3D-АСМ изображения поверхности и результаты определения средней шероховатости (**Ra**) композитных мембран, полученных модификацией ПВХ НЧ SiO₂-ДСН и ПМ производными ПВХ, в сравнении с контрольным образцом мембраны НЧ-0, представлены на рисунке 14.

Как видно из результатов исследования Ra УФ мембран, полученных модификацией ПВХ НЧ, наблюдается тенденция роста шероховатости поверхности (Ra) по мере увеличения дозы НЧ (SiO₂-ДСН) в мембране с 0.05 до 0.15 % масс.

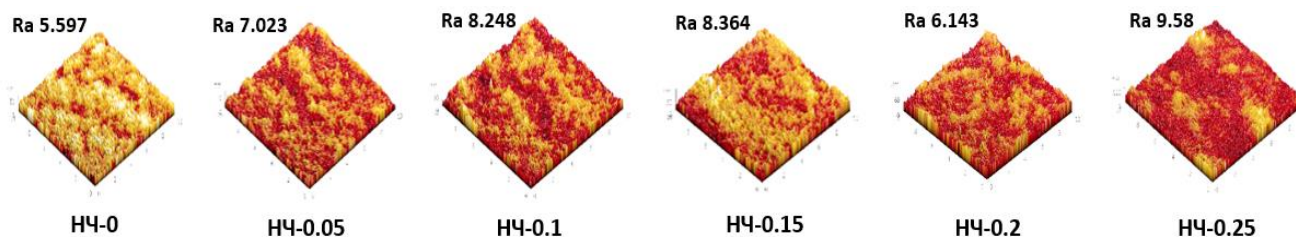


Рисунок 14 – 3D-АСМ-изображения поверхности НК мембран и результаты определения Ra

Это можно объяснить влиянием внедрения НЧ в структуру поверхности мембраны, то есть чем больше значение Ra мембраны, тем больше частиц загрязнителей будет осаждаться на ее поверхности. В то же время, как известно, увеличение Ra может повысить гидрофобность поверхности мембраны, а это, в свою очередь, может приводить к ослаблению взаимодействия загрязнений с поверхностью мембраны. Установлено, что от структуры и морфологии мембран зависят их проницаемость, эффективность удержания загрязнителей СВ, обрастание мембран и другие их свойства. На рисунке 15 в виде графиков представлены результаты определения следующих характеристик мембран: **общей поверхностной пористости** – по формуле 1; **толщины** – измеренной толщиномером и **среднего радиуса пор** – по формуле 3.

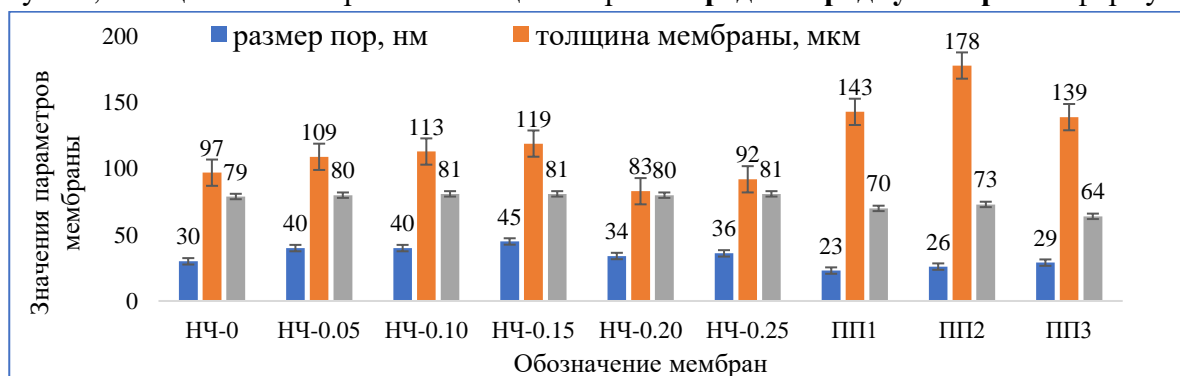


Рисунок 15 – Влияние способов модификации на характеристики мембран

Из сравнения данных графиков видно, что большую пористость показали образцы УФ мембран НЧ-0.05, НЧ-0.1 и НЧ-0.15, а наименьшую – близкую к пористости контрольной мембраны НЧ-0, показали образцы ПП1–ПП3. Существенное уменьшение пористости мембран, полученных на основе ПВХ и его производных, модифицированных фрагментами тиофенолов, можно объяснить наблюдаемым изменением консистенции (вязкости) отливочного раствора по сравнению с раствором, содержащим только ПВХ.

Известно, что увеличение вязкости, как и концентрации отливочного раствора полимера может препятствовать и вызывать задержку обмена между растворителем /нерастворителем (коагулянт) в процессе инверсии фаз формирующейся мембраны. Это приводит к уменьшению доли макропустот в мембране, она становится плотнее и, как следствие, ее пористость снижается. Данный вывод подтверждается как намного большей толщиной этих мембран, так и меньшим размером их пор, по сравнению с другими мембранами. На рисунке 16 представлены графики, позволяющие сравнить полученные мембраны по одной из их важнейших характеристик – проницаемости.

Из значительного увеличения (на 38–49 %) проницаемости мембран, модифицированных НЧ, по сравнению с мембраной НЧ-0, при использовании ДИ воды, а также сопоставления толщины, пористости и размера пор с другими мембранами можно сделать вывод, что добавка НЧ в отливочный раствор способствовала гидрофилизации поверхности и пор мембраны, что, тем не менее, мало повлияло на проницаемость мембраны при фильтровании СВ автомойки. Мембраны ПП1–ПП3, полученные модификацией ПВХ его ПМ производными, показали снижение проницаемости при фильтровании ДИ воды на 5–38 % по сравнению с контрольной мембраной НЧ-0, тогда как по сравнению с мембранами, модифицированными НЧ, снижение их проницаемости было в 2.5–3 раза.

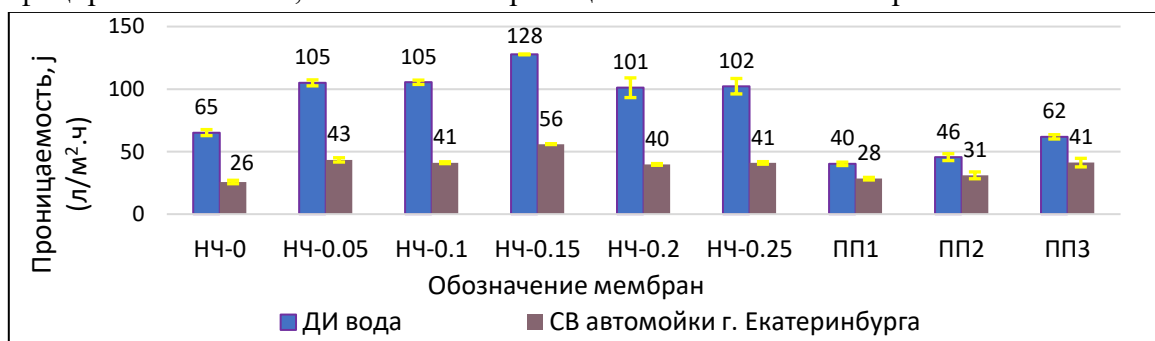


Рисунок 16 – Влияние способов модификации мембран на проницаемость в случае ДИ воды и СВ автомойки г. Екатеринбурга

То есть уменьшение размера пор и общей пористости ПП1–ПП3 мембран, по сравнению с другими мембранами, приводит к закономерному снижению проницаемости, когда используемого трансмембранного давления в пределах 1–2 бара уже недостаточно для проталкивания даже ДИ воды. На графиках рисунка 17 приведены результаты исследования мембран по удержанию загрязнителей СВ автомойки.

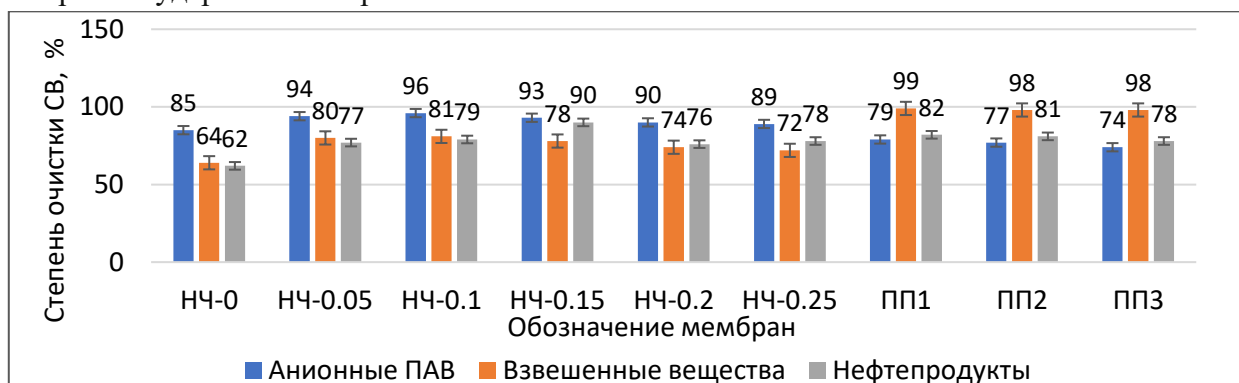


Рисунок 17 – Влияние способов модификации мембран на степень удержания ими загрязнителей (очистки) СВ автомойки г. Екатеринбурга

Из графиков видно, что, по сравнению с контрольной немодифицированной мембраной НЧ-0, все виды модифицированных мембран показали более высокую степень удержания взвешенных веществ и нефтепродуктов. Причем, с учетом полученных значений общей

пористости и среднего диаметра пор (рисунок 15), как и следовало ожидать, мембраны ПП1–ПП3 были более эффективны по полноте удержания взвешенных веществ, по сравнению с другими.

К числу других важных эксплуатационных характеристик мембран относится коэффициент восстановления потока FRR, определяемый по формуле 6. Данный коэффициент позволяет оценить характер отложившихся загрязнений в мембране и установить, какая их часть является обратимой и может быть удалена из нее путем гидравлической очистки или обратной промывки. Как видно из графиков, представленных на рисунке 18, полученные значения коэффициента FRR для всех мембран, модифицированных НЧ SiO₂-ДСН, заметно выше, чем у мембраны НЧ-0 (51 %).

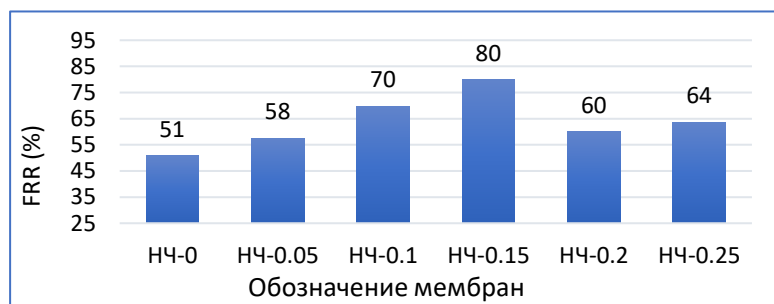


Рисунок 18 – Влияние модификации ПВХ мембран SiO₂-ДСН НЧ на FRR

Из них самый высокий FRR (80 %) показала мембрана НЧ-0.15, что можно считать закономерным с учетом ее более высокой проницаемости по сравнению с другими (см. рисунок 16).

В Заключение подводятся итоги диссертационного исследования и излагаются его основные результаты. В рамках настоящей работы выполнена серия экспериментальных исследований, основными результатами которых являются следующие:

1) В условиях механосинтеза получены и исследованы известные и новые производные ПВХ, полученные пост-полимерной функционализацией фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов; осуществлен обоснованный выбор из их числа полимеров, пригодных для изготовления УФ мембран (ПВХ-ОТФ, ПВХ-БТФ и ПВХ-ТФ).

2) С использованием фазово-инверсионного способа получены и исследованы новые виды ПВХ и композитных мембран, полученных из отливочных растворов следующего состава:

- ПВХ 14, 15, 16 % (масс.) в ДМАА (3 вида мембран);
- ПВХ 14 % (масс.) в смеси двух растворителей NMP и ТГФ, а также 4 % (масс.) полимерных добавок в виде ПВХ-ОТФ, ПВХ-БТФ ПВХ-ТФ (3 вида мембран);
- ПВХ 14 % (масс.) в ДМАА и модифицирующая добавка НЧ SiO₂-ДСН в количестве, % (масс.): 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 и 0.25 (5 видов мембран).

3) Установлено, что все образцы ПВХ и композитных материалов применимы для пористых ультрафильтрационных мембран, отличающимися в большей степени друг от друга толщиной (в пределах 83–178 мкм), размером пор (в пределах 23–45 нм) и в меньшей степени – пористостью (в пределах 64–81 %).

4) Установлено, что модификация структуры ПВХ добавками ПВХ-ОТФ, ПВХ-БТФ и ПВХ-ТФ способствовала, по сравнению с мембраной ПВХ 14 и другими, уплотнению их структуры, снижению пористости и размера пор. Поэтому было закономерным некоторое

повышение степени очистки СВ автомойки от взвешенных веществ по сравнению с другими мембранами.

5) Доказано, что модификация структуры ПВХ мембран наночастицами диоксида кремния (НЧ SiO₂-ДСН) привела к повышению гидрофильности их поверхности, что привело к двукратному увеличению их проницаемости для ДИ воды, но малозначительно сказалась на проницаемости для СВ автомойки.

6) Исходя из морфологических и топологических характеристик мембран, полученных с помощью СЭМ, АСМ и FTIR, выявлены закономерности, позволяющие дать оценку эффективности и производительности изготовленных мембран в зависимости от концентрации в отливочном растворе ПВХ, НЧ SiO₂-ДСН и добавок модифицированных производных ПВХ (ПВХ-ОТФ, ПВХ-БТФ и ПВХ-ТФ).

7) Впервые полученные механосинтезом производные ПВХ, включающие фрагменты следующих известных химических веществ: а) азолов; б) противодиабетического препарата АВ-19 (диэтилового эфира 4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-3,8-дикарбоновой кислоты); в) противовирусного препарата Триазид (5-метил-6-нитро-7-оксо-триазоло[1,5-а]пиримидинида); г) α-аминофосфонатов и д) триазатриптицена, могут являться объектами для продолжения исследований и поиску их применимости. Из них ПМ полимеры б) и в) представляют интерес для изучения их свойств и применения в качестве возможных полимерных лекарств.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований цель настоящей работы достигнута. На основе доступного сырьевого источника – ПВХ и его модифицированных структур получены новые виды плоских УФ мембран, эффективные для очистки от загрязнителей СВ автомоек, включая нефтепродукты.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. В рамках дальнейшего развития темы исследования возможно рассмотреть использование полученных ПВХ-содержащих азолазинов в качестве полимерных лекарств. ПВХ производные триазатриптицена могут найти свое применение в качестве материалов для разделения/хранения газов. Полимерные основания Шиффа могут быть использованы в качестве материалов для супрамолекулярной экстракции катионов металлов. Другие полученные в рамках работы материалы на основе модифицированного ПВХ могут также быть использованы для получения УФ мембран.

Основное содержание работы изложено в нижеследующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Awad, Eman Sh.** Mini-Review of Enhancing Ultrafiltration Membranes (UF) for Wastewater Treatment: Performance and Stability / Eman Sh. Awad, Tamara M. Sabirova., Natalia A. Tretyakova, Qusay F. Alsahy // ChemEngineering – 2021. 5, (3) 34. (1.69 п.л./0.28 п.л.)_(Scopus).

2. **Awad, Eman Sh.** Membrane techniques for removal of detergents and petroleum products from carwash effluents: a review. / Eman Sh. Awad, M. Siraj Abdulla, T. M. Sabirova., Qusay F. Alsahy. // Chimica Techno Acta. – 2023. – Vol. 10(1) – 20231010, 7. (0.75 п.л./0.19 п.л.) (Scopus).

3. Sadiq, J. Comparative study of embedded functionalized MWCNTs and GO in Ultrafiltration (UF) PVC membrane: interaction mechanisms and performance / **E. Sh. Awad**, K. M.

Shabeeb, B. I. Khalil, S. M. Al-Jubouri, T.M. Sabirova. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2023. Vol. 103. №2. P.415–436. (1.44 п.л./0.14 п.л.)_(Scopus).

4. Аль-Итхави, В.К.А. Механосинтез полимерных α -аминофосфонатов / В.К.А. Аль-Итхави, **И.Ш.А. Аль-Саммаррайи**, Д.С. Копчук, И.С. Ковалев, А.П. Криночкин, С.С. Рыбакова, И.Л. Никонов, Г.В. Зырянов, Т.А. Поспелова, А.И. Матерн // Вестник ЮУрГУ, Серия «Химия». 2024. Т. 16. № 2. С. 115–120 (0.375 п.л./0.125 п.л.).

Другие публикации

5. **Al-Sammarraie, E. Sh.** A Review of Enhancing Ultrafiltration Membranes (UF) For Wastewater Treatment: Performance and Stability // Big Data and New Approaches for Environmental Monitoring: Sino-Russian ASRTU Forum Ecology and Environmental Sciences: abstracts the reports ((Екатеринбург, 22 октября 2020 г.) – Online, Section. Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 62. (1.56 п.л./0.39 п.л.)

6. **Авад, И.Ш.** Экспериментальная оценка ультрафильтрационных плосколистных мембран на основе ПВХ для очистки сточных вод автомоек / И.Ш. Авад, Т. М. Сабирова, К.Ф. Алсалхи // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции (Санкт-Петербург, 07-08 апреля 2022 г.). – Екатеринбург: СПГУПД. 2022. – С. 10–13. (0.25 п.л./0.06 п.л.)

7. **Авад, И. Ш.** Влияние оборотного водоснабжения на эффективность работы отстойников сточных вод автомоек / И. Ш. Авад, Т. М. Сабирова, Е. И. Царицон. — Текст: электронный // Система управления экологической безопасностью: сборник трудов XVI международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 19-20 мая 2022 г.). — Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 149-152. (0.19 п.л./0.04 п.л.)

8. Царицон, Е. И. Экспериментальная оценка эффективности биодеструкции детергентов / Е. И. Царицон, Т. М. Сабирова, **И. Ш. Авад**. – Текст: электронный // Система управления экологической безопасностью: сборник трудов XVI международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 19-20 мая 2022 г.) – Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 144-148. (0.31 п.л./0.10 п.л.)

9. **Awad, E. S.** Manufacture Advanced Uf-Membrane from Polyvinylchloride and Modified Nanoparticles Using Phase Inversion Technique / **E. S. Awad**, Т. М. Сабирова, Q. F. Alsahy // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: сборник научных статей Международной научно-практической конференции Курск: ЮЗГУ, – 2023. – УДК 678.743.22 – С. 135–138. (0.25 п.л./0.08 п.л.)

10. Сабирова, Т.М. Application of flat sheet UF membranes synthesized on the base of PVC in carwash wastewater treatment / Т. М. Сабирова, **И. Ш. Авад**, К.Ф. Алсалхи // Актуальные

аспекты развития науки и общества в эпоху цифровой трансформации (шифр – МКАА): сборник материалов XII Международной научно-практической конференции (Москва, 5 Декабря 2023 г.), Москва. – 2023. – С.184-187. (0.25 п.л./0.08 п.л.)

11. **Al-Sammorraie, Eman S. A.** Preparation of azaheterocycles-modified PVC under ball-milling (mechanosynthesis) / Al-Sammorraie Eman S.A., Al-Ithawi Wahab K.A., Al-Ghezi B.S.M., Khasanov Albert F., Zyryanov Grigory V., Sabirova Tamara M. // Advances in Science and Technology: Collected Papers LIX International Scientific-Practical conference конференции (Москва, 15 марта 2024 г.). Москва. 2024. – С. 47-49. (0.19 п.л./0.03 п.л.)

12. **Al-Sammorraie, Eman S. A.** Modification PVC with thiophenol under Ball-Milling. / Al-Sammorraie Eman S. A., Khasanov A.F., Sabirova T.M. // Проблемы научно-практической деятельности. Поиск и выбор инновационных решений (МНПК-586): сборник статей Международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 24 марта 2024). Екатеринбург. 2024. С. 99-101. (0.19 п.л./0.06 п.л.)