

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ им. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

ОРЕХОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА В МУЛЬТИСЛОЙНЫХ
КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Клечковская Вера Всеволодовна

Научный консультант:
кандидат химических наук
Кононова Светлана Викторовна

Москва 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Структурные методы исследования слоистых композитных систем.....	12
1.1.1. Растровая электронная микроскопия.....	12
1.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	13
1.1.3. Дифракционные методы	13
1.1.4. Рентгенофазовый анализ.....	14
1.1.5. Методы компьютерного моделирования	18
1.2. Структура слоистых композиционных пленок.....	18
1.2.1. Первапорация (испарение через мембрану).....	18
1.2.2. Симплексные мембраны	22
1.2.3. Полиэлектролитные комплексы.....	23
1.2.4. Природные полисахариды	24
1.2.5. Хитозан и его полиморфные модификации.....	25
1.2.6. Структура безводной формы хитозана.....	28
1.2.7. Переход гидратированной формы в безводную	31
1.2.8. Типы комплексов хитозана с кислотами.....	31
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	35
2.1 Материалы.....	35
2.1.1. Формирование композитных пленок методом послойного нанесения.....	35
2.1.2. Формирование композитных пленок ХАН/ГУН.....	36
2.1.3. Метод отмывки СЭЦ/ГУН слоев.....	36
2.2. Методы исследования и оборудование	36
2.2.1. Пробоподготовка для электронной микроскопии.....	36
2.2.2. Методы низковольтной растровой электронной микроскопии (НВРЭМ).....	37
2.2.3. Криогенная растровая электронная микроскопия.....	43
2.2.4. Просвечивающая электронная микроскопия.....	43
2.2.5. Рентгеновская дифракция	44
2.2.6. Методы компьютерного моделирования	45
2.2.7. Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (микроанализ).....	46
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ	49
3.1. Накопление заряда на полимерном образце при облучении его электронами, генерируемыми в микроскопе при низких ускоряющих напряжениях	49

3.2.	Расчет баланса заряда образца. Определение пороговых значений ускоряющих напряжений, при которых не происходит увеличения заряда анализируемых полимерных пленок.	53
3.3.	Подходы к идентификации границы раздела в мультислойной полимерной пленке	56
3.4.	Оценка погрешности определения толщины полимерного слоя анализируемых полимеров методом ЭДРМА	58
3.5.	Криогенная растровая и просвечивающая электронная микроскопия.....	64
3.6.	Краткие выводы к Главе 3	66
ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА		
МОДЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА.....		68
4.1.	Химическая структура полимеров для формирования модельных мультислойных пленок	68
4.2.	Микроструктура однокомпонентных пленок хитозана, гиалуроновой кислоты и сульфэтилцеллюлозы	69
4.3.	Элементный состав полиэлектролитного комплекса в составе модельных пленок по данным энерго-дисперсионного анализа.....	71
4.4.	Электронно-микроскопический анализ модельных пленок на основе хитозана (ХАН) с различными полианионами.....	74
4.5.	Влияние процесса первапорации на морфологию пленок	77
4.6.	Электронно-микроскопический анализ модельных пленок на основе хитозана (ХАН) и сульфэтилцеллюлозы (СЭЦ) с разной степенью замещения гидроксильных групп	81
4.7.	Профиль распределения элементов в слое полиэлектролитного комплекса. Оценка толщины ПЭК	85
4.8.	Структура мультислойных пленок по данным рентгенофазового анализа	87
4.9.	Кристаллографические параметры полиморфных модификаций хитозана в составе модельных пленок	90
4.10.	Оценка степени кристалличности слоя хитозана в пленках	94
4.11.	Краткие выводы к Главе 4	96
ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК С ПЭК СЛОЕМ НА ПОЛИАМИД-ИМИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ		98
5.1.	Микроструктура промышленных полиамид-имидных (ПАИ) подложек.....	98
5.2.	Электронно-микроскопический анализ мембран на ПАИ-SO ₂ подложках.....	102
5.3.	Характеризация области ПЭК в мембранах на ПАИ-SO ₂ подложках.....	106

5.4.	Элементный состав полиэлектролитного комплекса хитозан-сульфоэтилцеллюлоза в составе мембран по данным энерго-дисперсионного анализа.....	107
5.5.	Анализ дефектности пленок после формирования слоевой структуры.....	110
5.6.	Рентгенофазовый анализ мембран на ПАИ подложках. Кристалличность мембран на ПАИ подложках	112
5.7.	Первапорационные характеристики мембран на ПАИ подложках и их корреляция со структурными особенностями мембран	115
5.8.	Краткие выводы к главе 5	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....		121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....		123
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ		124
ЛИТЕРАТУРА		125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время потребность промышленности в экономических процессах разделения, связанных с получением на одном из этапов высокочистых веществ, растет и инициирует разработку инновационных мембранных технологий для решения сложных разделительных задач, таких как абсолютирование этанола, разделение смесей толуола и гептана или смесей изомеров и др.

Следует отметить, что в последнее десятилетие внимание исследователей привлекают полиэлектролитные комплексы – особое семейство полимерных соединений, образующихся при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов за счет кооперативного электростатического связывания поликатионов с полианионами. Привлечение арсенала современных физических и физико-химических методов, обычно используемых для изучения макромолекул в растворе (светорассеяние, аналитическое ультрацентрифугирование, вискозиметрия, гельпроникающая хроматография и т.д.) позволило доказать существование полимерных дуплексов и определить критерии их образования. [1-5]. Одним из важных направлений, где используются полиэлектролитные комплексы, является создание первапорационных разделительных мембран на основе природных и синтетических полимеров [6]. Показано, что существуют результативные способы получения самоорганизующихся диффузионных слоев путем формирования интерполимерных комплексов на стадии пленкообразования, и первапорационные мембраны, содержащие интерполимерные комплексы в составе диффузионных слоев, отличаются высокой производительностью и селективностью при выделении полярных жидкостей, в первую очередь воды из сложных органических или водно-органических смесей.

Данные свойства свидетельствуют о больших перспективах их использования при разработке инновационных технологий разделения. Работы в этой области показали, что целый ряд факторов - химическая структура полимеров, местоположение и количество взаимодействующих групп, состав комплексов, условия получения и последующей обработки материалов – могут оказывать определяющее влияние на транспортные свойства мембран. Однако проблема целенаправленного выбора как исходных полимеров, так и технологии их формирования не решена окончательно, поскольку связана с необходимостью развития новых подходов к созданию технологически

простых методов управления структурно-морфологическими характеристиками мембраны. Поэтому на сегодня спектр разработанных (используемых) эффективных мембран, характеризующихся высокой селективностью в процессах разделения пенетрантов, близких по своим физико-химическим свойствам, ограничен.

Настоящая работа была нацелена на решение задачи получения как можно более подробных данных о структурных характеристиках полислоистых полимерных композитов для визуализации их морфологических особенностей и выявления структурных перестроек в процессе формирования полислоистого образца и в процессе первапорационных экспериментов.

В качестве объектов для исследования в данной работе были выбраны модельные полислоистые пленки, перспективные для создания первапорационных мембран типа «симплекс», формируемые на основе слоев хитозана и различных природных полисахаридов и включающие полиэлектролитные комплексы .

Степень разработанности. Вопрос о направленном изменении морфологии, плотности и эффективной величины свободного объема в полимерных слоях вблизи твердой поверхности затрагивался ранее в связи с широким спектром приложений, в том числе и с необходимостью получения композиционных материалов типа полимер-полимер с заданными физико-химическими свойствами [7]. На примере гребнеобразных полимеров было показано, что формирование тонких пленок на поверхности микропористой мембраны из другого полимерного материала приводит к образованию мембран, транспортные свойства которых отличаются от свойств полимера в массе [14 - 15]. Обнаружено, что изменение надмолекулярной организации может происходить в случае выбора оптимальных технологических условий на стадии формирования полимерной пленки из раствора в результате полива последнего на поверхность другой полимерной пленки [16]. Предполагается, что образующиеся при этом на контактной границе самоорганизующиеся структуры ПЭК могут определять селективные свойства мембраны [17].

С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии в режиме МНПВО, а также анализа диффузионных и теплофизических свойств композиционных мембран были сделаны выводы о наличии упорядоченных структур в тонких пленках полифторамилакрилата композиционной мембраны полифторамилакрилат/полиамидоимид. Анализ результатов исследований

совокупностью перечисленных выше физических методов позволяет предположить, каким образом полимерные молекулы полифторамилакрилата располагаются в тонком диффузионном слое мембраны. Тем не менее, прямых доказательств формирования интерполимерного комплекса в диффузионном слое в литературе не встречается.

Таким образом из-за значительных трудностей в изучении прямыми физическими методами такого рода полимерных композитных систем многие выводы об изменении «конформационных» или других структурных характеристик полимеров в композитной пленке в большинстве случаев требуют дополнительных подтверждений. Следует отметить, что применение рентгеновских и ИК - спектроскопических стандартных методов не позволяет дифференцированно изучить структуру тонких слоев $\leq$ микрона. Практика показывает, что рентгеновские исследования тонкопленочной композиционной мембраны на обычных дифрактометрах с минимальным углом падения пучка ($\theta \sim 2^\circ$), даже при съемке на отражение, не дают возможность определить структуру диффузионного слоя толщиной менее 5 мкм, т.к. дифракционная картина характеризует мультислойную структуру образца в целом (~ 150 мкм).

Огромное количество работ посвящено изучению процессов взаимодействия хитозана с полианионами при использовании различных способов комплексообразования. Для этих исследований применяются методы турбодиметрии, калориметрии, флуоресцентной поляризации и др., что позволяет изучить влияние величины pH и молекулярной массы ХЗ на уровень стабильности образуемых ими комплексов с белками (производными коллагена), ДНК, а также с синтетическими поликислотами [18], ИК-спектроскопические данные подтверждают факт образования ионных и ковалентных сшивок (связей) в полиэлектролитных комплексах. Отмечается, что на структурные характеристики ПЭК влияет не только степень дезацетилирования хитина при образовании хитозана, но и его конформационное строение и, как следствие, взаимное расположение функциональных групп полимеров, участвующих в формировании комплекса.

Цель настоящей работы – детальное изучение структурно-морфологических характеристик полислойных композитных пленок хитозана с природными полианионными полисахаридами и первапорационных мембран на их основе.

Основными задачами исследования были:

1. Выбор методов для структурной характеристики полимерных мультислойных пленок
2. Исследование морфологии и структуры поверхностей композитов и пленок чистых полимеров методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифракции
3. Разработка способов препарирования полислойных образцов для изучения структурных изменений, происходящих на межфазных границах мультислойной мембранной системы (методики приготовления поперечных сколов полислойных композитов и отмывания одного из слоев для изучения сформировавшегося промежуточного ПЭК слоя)
4. Разработка и использование дополнительных методик для исследования слоистой структуры композитов методом низковольтной растровой электронной микроскопии (получение качественных РЭМ-изображений и оптимизации экспериментальных параметров для аналитического анализа каждого из слоев)

Научная новизна. Разработаны новые методические подходы к получению электронно-микроскопических экспериментальных данных от полимерных пленочных систем, являющихся крайне чувствительными к электронному облучению. Впервые методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции подтверждено и визуализировано наличие слоя полиэлектролитного комплекса в полислойных композитах. Показано, что микроструктура и толщина слоя полиэлектролитного комплекса существенно влияет на селективность диффузионной мембраны. Обнаружено, что процесс формирования (самоорганизации) ПЭК-слоя, сопровождается упорядочением в укладке молекул хитозана и показана существенная роль кристаллического хитозана в высокой селективности первапорационной мембраны.

Теоретическая и практическая значимость. Структурные результаты, полученные в представленной работе, расширяют возможности по созданию мультислойных мембранных композитов, за счет контролируемого процесса формирования полиэлектролитного комплекса как промежуточного слоя. Разработанные методики изучения слоистых полимерных систем, чувствительных к воздействию пучка ускоренных электронов, могут быть применены и для других композитных полимерных полислойных систем, состоящих из разных типов полимеров.

Показано, что при формировании полиэлектролитного комплекса инициируется кристаллизация хитозана, который препятствует избыточному набуханию первапорационной мембраны, а, следовательно, и потере селективности. На основе полученных данных, были разработаны высокоселективные мембраны, которые показали наилучшие характеристики при разделении смесей пропан-толуол / водная смесь (до 100 мас. % воды в пермеате) и вода / этанол (до 98 мас. % воды в пермеате).

Методология и методы исследования. Структурные исследования проводились с применением методов: рентгеновской дифракции\рефлектометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Измерение степени селективности и анализ свойств мембраны проводились с помощью метода первапорации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс методов структурного исследования, включающего электронную микроскопию и рентгеновскую дифракцию, позволяет провести анализ строения сложных многослойных полимерных мембран близких по структуре. Предложенные в работе подходы открывают новые возможности для определения вклада каждого слоя мембраны в первапорационные свойства, определение локальной кристаллизации, а также прослеживание модификации полимеров до и после экспериментов.
2. В процессе формирования слоя полиэлектролитного комплекса вследствие электростатического взаимодействия образуются «узлы» полимерной сетки. Микроструктура ПЭК слоя зависит от степени замещения ионогенными группами мономерных звеньев полимеров.
3. Применение низко-ускоряющей электронной микроскопии для исследования многолойных полимерных системы требует предварительного расчета зависимости коэффициента выхода вторичного излучения от энергии падающих электронов. Определение условий нейтрального заряда образца позволяет повысить разрешение РЭМ изображений и изучать границы раздела близких по строению и элементному составу полимеров.
4. Формирование полиэлектролитного комплекса на границе гель хитозана – раствор полианиона инициирует самосборку цепей хитозана с образованием кристаллических безводной и гидратированной модификаций, описывающихся в

рамках ромбических элементарных ячеек с параметрами: $a = 8.9 \text{ \AA}$, $b = 17.0 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$, и $a = 8.24 \text{ \AA}$, $b = 16.48 \text{ \AA}$, $c = 10.39 \text{ \AA}$.

Личный вклад автора.

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены лично соискателем: анализ литературы, исследования структуры композитов, разработку методик исследования, обработку результатов измерений образцов, проведенных методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Автор провел моделирование взаимодействия электронного излучения с полислоистым полимерным образцом для оценки достоверности определения толщины полиэлектролитного слоя. Принимал непосредственное участие в анализе полученных результатов и подготовке статей.

Апробация результатов работы

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень ВАК и цитируемых в Web of Science, а также 16 тезисов докладов в материалах международных и российских конференций:

8-th и 9-th International Symposium «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (St. Petersburg, 2014, 2017), XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2015), XXV, XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014, 2016), Седьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), Electron Crystallography School Introduction to electron diffraction tomography (Darmstadt, Germany, 2014), XXVI Российская конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (г. Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016г.), 10-я, 11-я и 15-я Курчатовские междисциплинарные молодежные научные школы (г. Москва, 2012, 2013, 2017) Первый российский кристаллографический конгресс “От конвергенции наук к природоподобным технологиям” (г. Москва, 2017); 24 Congress and General Assembly of IUCr (г. Хайдарабад, Индия, 2017). Международная конференция "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ", (г. Москва, 3 декабря 2018 г)

Результаты работы докладывались на молодежном и общем конкурсах научных работ Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН (1 премия 2018 г.). Работа была поддержана грантом РФФИ 16-19-10536.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 134 страницах и содержит 65 рисунка, 6 таблиц и 141 источника литературы. Структура изложения включает введение, литературный обзор (глава 1), описание используемых методик (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), обсуждение результатов (главы 4 и 5), заключение, список сокращений и список литературы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структурные методы исследования слоистых композитных систем

Создание сложных композитных систем является одной из самых актуальных задач последнего времени, так как позволяет соединить уникальные характеристики, свойственные различным полимерам, в одном изделии. Структурная характеристика таких систем является важной задачей, однако из-за сложности изучения таких материалов одним методом, критическим результатом является необходимость использования комплекса структурных методов анализа. С развитием электронной микроскопии появилась возможность изучать морфологию и структуру образцов, а также получать информацию об их химическом составе.

1.1.1. Растровая электронная микроскопия

При исследовании полимеров в сканирующем электронном микроскопе на их поверхности происходит накопление заряда, что приводит к невозможности получения данных о морфологии и микроструктуре полимерных материалов.

Для решения данной проблемы и исследования, чувствительных к облучению электронным пучком, полимерных систем используется низковольтная растровая электронная микроскопия (ускоряющее напряжение менее 2 кВ). Показано, что при определенных значениях энергии пучка электронов, на поверхности полимеров реализуется баланс заряда, что создает возможность проведения локальных исследований, вплоть до наноуровня, без искажений и напыления специальных защитных покрытий. Обнаружено, что для большинства полимерных систем значение энергии баланса заряда составляет около 1 кэВ [19,20].

Столь низкие значения ускоряющего напряжения вызывают резкое увеличение диаметра пучка из-за большого вклада коэффициента хроматической аберрации, что неизбежно приводит к уменьшению пространственного разрешения на изображении. Для получения изображений с высоким разрешением, а также для увеличения контраста, что особенно важно для исследования систем полимер-полимер, в настоящее

время активно применяют детектирование обратно рассеянных в режиме торможения первичного пучка [21,22].

Исследование микроструктуры полимеров во влажном состоянии, а также в процессе высыхания осуществляется в колонне микроскопа с использованием низкого вакуума или режима естественной среды [23-25].

1.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Благодаря стремительному развитию методов просвечивающей электронной микроскопии в настоящее время появилась возможность локального исследования морфологии и структуры различных материалов, в том числе и полимерных систем.

Особенности полимеров, как материалов чувствительных к воздействию электронного пучка (локальный нагрев, радиационные повреждения) затрудняют их исследования при обычно используемых ускоряющих напряжениях 200-300 кВ. Уменьшение чувствительности полимерных систем к влиянию электронов возможно осуществить с помощью уменьшения ускоряющего напряжения < 80 кВ [26-28].

Криогенная просвечивающая электронная микроскопия позволяет исследовать полимерные материалы под электронным пучком высоких энергий (300-400кВ) благодаря охлаждению образцов до температуры жидкого азота. Это позволяет исследовать структуру полимерных систем без повреждения структуры полимеров [29].

1.1.3. Дифракционные методы

Традиционными методами исследования структуры различных материалов, являются рентгенография, электронография и нейтронография. Основоположником структурного анализа цепных молекул в разных полимерных системах в России является Б. К. Вайнштейн [30]. В своей книге "Структурная электронография" он отмечает, что основным положением проведением структурного анализа любым из вышеуказанных методов является установление координат атомов в кристалле. В работах по изучению взаимодействия рентгеновских лучей и электронов с различными молекулярными системами он указывает на важность сопоставления результатов, полученных разными методами, что, безусловно, повышает точность, а также дает

возможность получения наиболее полной информации о структуре исследуемых материалов.

Степень кристалличности большого объема полимеров может быть легко оценена методом рентгеновской дифрактометрии путем установления зависимости от ширины дифракционных пиков [31]. Кроме того, важной особенностью метода рентгеновской дифрактометрии является возможность исследования структуры полимеров от влажного до сухого состояния [32-34]. Однако при исследовании полимерных объектов, в которых кристаллиты имеют размер менее 100 нм, на дифрактограммах наблюдается уширение дифракционных максимумов. Кроме того, возможно перекрытие дифракционных рефлексов в случае многокомпонентных полимерных систем, что делает практически невозможным проведение полного фазового анализа.

Метод электронный дифракции позволяет проводить локальный структурный анализ областей размером от 200 - 100 мкм (электронография) до единиц нанометров (просвечивающая электронная микроскопия (дифракция в сходящемся пучке)). Наличие преимущественно легких атомов в полимерных системах сводит к минимуму эффекты динамического рассеяния, что значительно упрощает проведение структурного анализа. Сильное взаимодействие электронов с полимерными материалами, с одной стороны, позволяет получать информацию о расположении легких атомов, что затруднительно сделать в рентгеновской дифрактометрии, с другой - может вызывать радиационные повреждения чувствительных полимерных материалов, что приводит к необходимости использования охлаждения образцов или использования электронов низкой энергии.

1.1.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ – один из методов изучения кристаллических веществ. С его помощью определяют параметры элементарной ячейки и симметрию кристалла, размеры структурных элементов (атомов, ионов) кристаллической решетки. Кроме того, при помощи рентгеновских методов определяют размеры кристаллитов и кристаллов, интенсивность рентгеновской интерференции, исследуют превращения, сопровождающиеся изменением структуры кристаллических веществ, измеряют внутренние напряжения в веществах и др. [35].

Полимеры могут находиться в аморфном и кристаллическом фазовых состояниях, которые определяются порядком во взаимном расположении макромолекул. Аморфное состояние характеризуется наличием ближнего порядка. *Ближний порядок* — такой порядок в расположении структурных элементов, который сохраняется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих структурных элементов, оценочно на расстояниях 3–5 нм. *Кристаллическое фазовое* состояние характеризуется наличием дальнего трехмерного порядка [36].

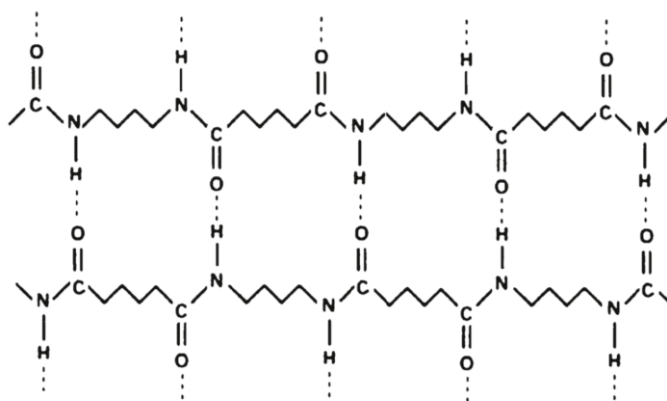


Рис.1.1. Вариантов упорядочения полимерных цепей.

На рис. 1.1. представлен один из вариантов упорядочения полимерных цепей за счет образования водородных связей между звеньями разных макромолекул, обеспечивающих возникновение трёхмерной периодичности в их расположении.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры крайне редко кристаллизуются нацело, в них всегда сохраняются аморфные области. Объемное или массовое содержание (в %) кристаллических областей в полимерном образце называют *степенью кристалличности*. Для большинства полимеров степень кристалличности колеблется от 20 до 80 % в зависимости от строения макромолекул и условий кристаллизации.

Из разбавленных растворов полимеров при медленном охлаждении происходит формирование одиночных правильно ограненных пластин — ламелей, которые образуются складыванием макромолекулы «на себя» (рис. 1.2). Длина и ширина ламели значительно превышают ее толщину [37-40]. Если длина ламели намного больше ее ширины и толщины, образуются фибриллярные кристаллы — тонкие и протяженные образования в виде лент или нитей. В этом случае оси макромолекул расположены перпендикулярно длине фибриллы. Для жесткоцепных полимеров складчатая

конфигурация цепей невозможна, их оси располагаются параллельно главной оси фибриллы (рис. 1.3).

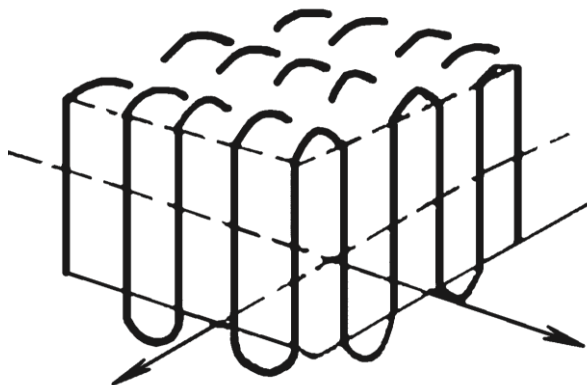


Рис. 1.2. Складки макромолекул — ламели.

При кристаллизации из расплавов кристаллиты агрегируют в различные поликристаллические образования, чаще всего в сферолиты, в которых плоские ламели радиально расходятся из общих центров (радиальные сферолиты) [41].



Рис. 1.3. Фибриллярная и складчатая структуры: а — фибриллярная структура; б — складчатая структура

При одноосной вытяжке кристаллических полимеров происходит ориентация макромолекул вдоль оси вытягивания и формируется аксиальная текстура, при которой одна из трех кристаллографических осей во всех кристаллитах имеет одно и то же направление — ось текстуры, а две другие оси расположены произвольно.

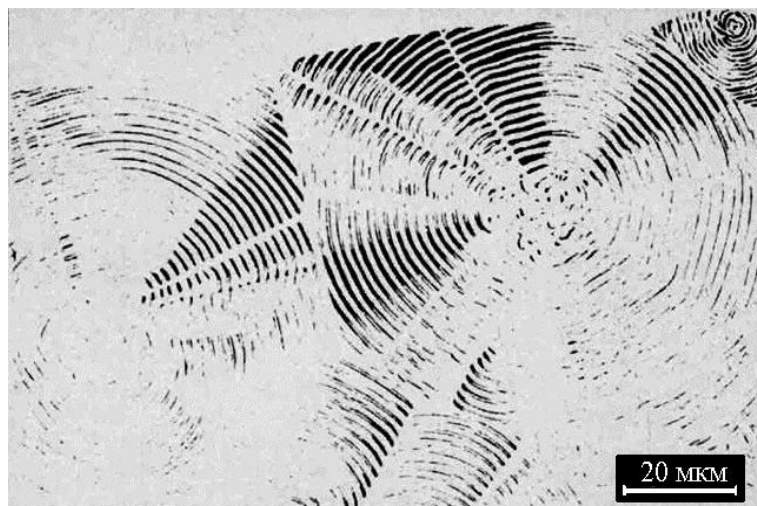


Рис. 1.4. Кольцевые сферолиты.

Вследствие больших размеров макромолекул природных полимеров, содержащих 10^3 – 10^4 атомов, биологические кристаллы имеют очень большие периоды идентичности (до 20 нм), у вирусов они достигают 100 нм и более (рис. 1.5–1.7) [42-45].

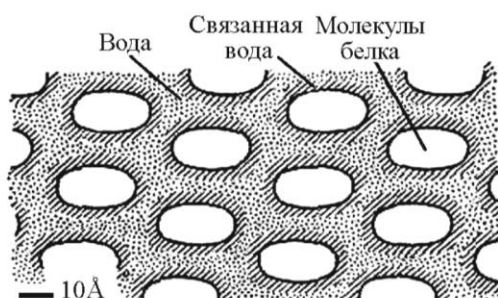


Рис. 1.5. Упаковка молекул в кристалле белка

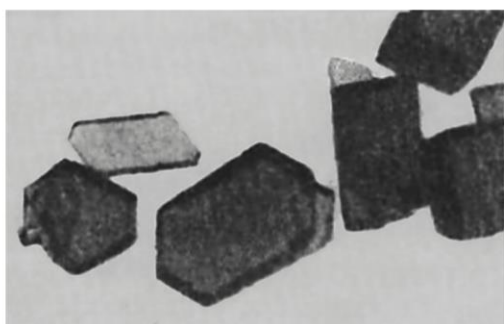
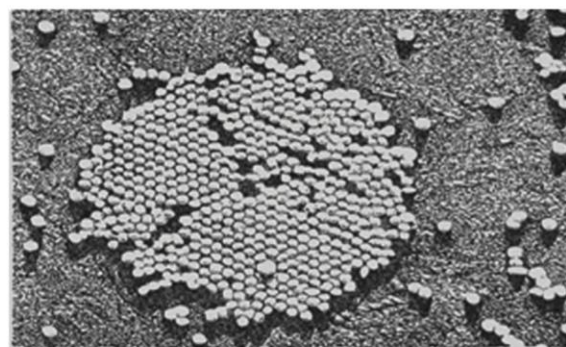


Рис. 1.6. Кристаллы леггемоглобина

Рис. 1.7. Варианты кристаллизации вируса (данные ЭМ)

1.1.5. Методы компьютерного моделирования

Дополнение экспериментальных данных, полученных методами электронной дифракции для получения полного трехмерного структурного анализа возможно осуществить методами компьютерного моделирования, учитывающие конформации молекул и молекулярные упаковки полимерных систем.

Метод Монте-Карло широко используется для описания поведения отдельных молекул, всей полимерной системы, находящейся в разном кристаллическом состоянии [46, 47].

1.2. Структура слоистых композиционных пленок

1.2.1. Первапорация (испарение через мембрану)

Термин первапорация происходит от двух процессов: проникновение через мембрану пермеата (1), а затем его испарение в паровую фазу (2). Первапорация часто используется в промышленности для решения различных задач, таких как процесс очистки [48], анализа т. д. Выделяются основные преимущества:

а) Высокая эффективность процесса по сравнению с альтернативными процессами разделения и возможность разделения азеотропных смесей -

В случае первапорации эффективность разделения в основном определяется свойствами используемых мембран и условиями проведения процесса. Таким образом, физико-химические свойства разделяемых компонентов и смесей играют существенно меньшую роль, чем в других процессах разделения, что открывает возможность разделения азеотропных смесей.

б) Энергетическое совершенство процесса –

В отличие от ректификации, где вся разделяемая смесь подвергается многократному испарению, в первапорации энергия тратится только на испарение пермеата.

в) Компактность оборудования –

в ректификации поверхность контакта фаз пар-жидкость формируют за счёт применения различных тарельчатых и насадочных контактных устройств. При этом, например в насадочной ректификационной колонне, удельная поверхность контакта фаз составляет $\approx 600 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [49]. В мембранных аппаратах удельная поверхность мембраны (которая и является поверхностью контакта фаз) может составлять до $30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

г) Эксплуатационные преимущества

Модульность мембранных установок позволяет простым добавлением или отключением мембранных аппаратов увеличивать или снижать производительность по разделяемой смеси. Для обеспечения работы мембранных аппаратов необходимо существенно меньшее количество основного оборудования, чем, например, в случае ректификационной колонны (не нужны кипятильник и холодильник кубового остатка, дефлегматор для флегмы и т. д.), что упрощает как управление установкой, так и ее включение и выключение [50-52].

Существуют мембранные системы, основанные на процесс первапорации и называемые, соответственно, первапорационные мембраны [53]. Они действуют как селективный барьер между двумя фазами: жидкой и паровой. Разделение компонентов основано на разнице в скорости транспортировки отдельных компонентов через мембрану.

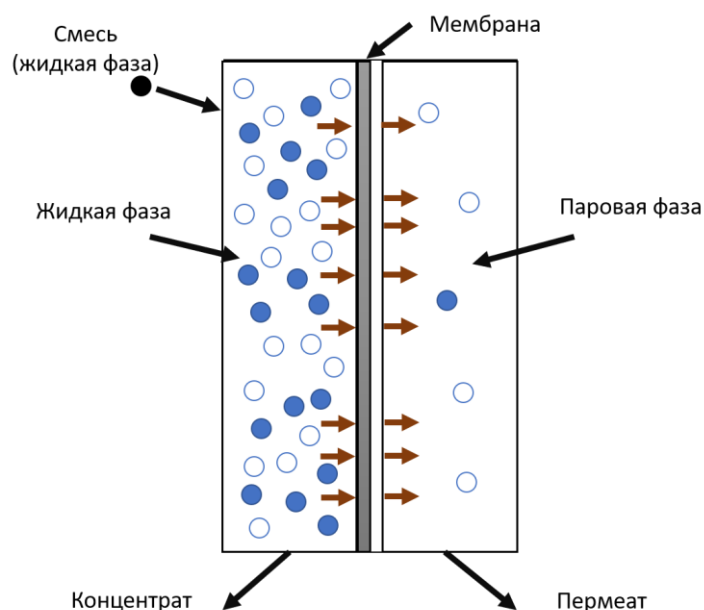


Рис. 1.8. Схема разделения двухкомпонентной смеси при первапорации (сплошными кружками показан менее проникающий компонент).

Движущей же силой в данном процессе (рис 1.8.) является разница химических потенциалов между ретентатом и пермеатом пара каждой стороне мембраны. Разделение компонентов (например воды и этанола) основано на разнице в скорости транспортировки отдельных компонентов через мембрану [54-56].

Интересная и характерная для процесса первапорации диаграмма представлена на рис.1.9. Видно, что при обычной дистилляции смеси этанол – вода пар обогащен этанолом, а в процессе первапорации смеси на полиакрилонитриловой мембране пар резко обогащен водой.

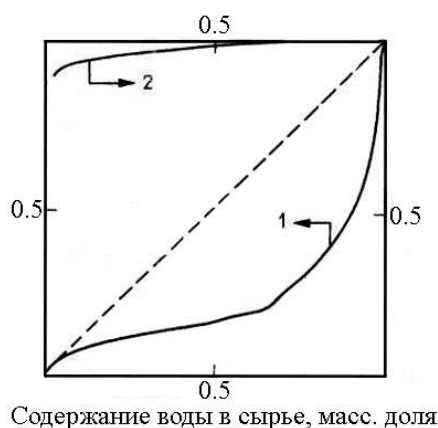


Рис.1.9. Диаграмма равновесия пар – жидкость (1) для смеси этанол–вода и состав пара (2) при первапорации этой смеси на мембране из полиакрилонитрила

Этот механизм переноса часто описывают через модель раствор-диффузия (рис.1.9.) [57], основанной на скорости/степени растворения компонента в мембране и скорости его переноса через мембрану, которая будет отличаться для каждого компонента и типа мембраны, приводящего к разделению.

Эффективность первапорационного разделения характеризуется селективностью [58-59] и проницаемостью, а также зависит от условий проведения эксперимента (температуры разделяемой смеси, толщины мембраны, сопротивления и остаточного давления под мембраной и т.д.).

Для поддержания движущей силы процесса первапорации на должном уровне необходимо обеспечить благоприятные условия для удаления пермеата с поверхности мембраны, обращенной к дренажу и предотвратить конденсацию его паров на этой поверхности [60-62]. Существует несколько способов поддержания движущей силы для обеспечения стационарного разделения, при этом обычно процесс первапорации проводят 3-мя различными способами: вакуумная первапорация, термопервапорация и первапорация с газом носителем (рис1.10.).

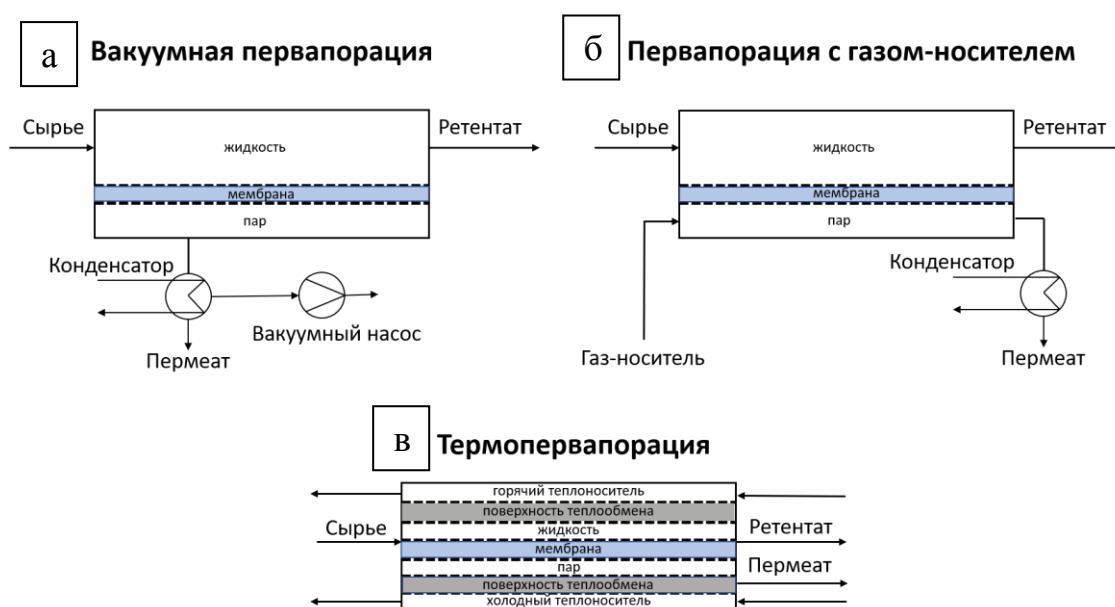


Рис.1.10. Экспериментальная схема проведения первапорации: а - вакуумирование с конденсацией; б - продувка инертным газом с конденсацией, в - термопервапорация.

При вакуумной первапорации движущая сила поддерживается вакуумированием подмембранного пространства. При этом остаточное давление в дренаже должно быть существенно ниже давления насыщенных паров компонентов при температуре

разделения, чтобы они оставались в парообразном состоянии (рис.1.10). Использование откачивания предполагается только для компенсации возможных напеканий воздуха в систему. Наличие неконденсирующихся газов (например, воздуха) в дренажном канале существенно влияет на характеристики первапорационного разделения. Присутствие воздуха резко снижает интенсивность конденсации паров пермеата, так как при этом скорость конденсации определяется скоростью диффузии паров к поверхности конденсации через слой воздуха, образующийся у этой поверхности. Благодаря простоте реализации и минимальной потребности в оборудовании, в промышленности обычно используется именно вакуумная первапорация

1.2.2. Симплексные мембраны

Выбор мембраны или полимера для первапорационной мембраны осуществляется с учетом известных физико-химических свойств полимера (температура стеклования, соотношение кристаллических и аморфных доменов и т.п.), морфологии мембраны и факторов, влияющих на механизм процесса (межмолекулярные взаимодействия, природа и состав разделяемой смеси, температура и т.д.) [63]. Комплексный учет этих факторов позволяет делать наиболее обоснованный выбор мембранного материала для решения конкретной задачи разделения. Кроме этого, материалы первапорационных мембран должны отвечать ряду требований:

- высокие транспортные характеристики (проницаемость и селективность);
- стабильность при контакте с разделяемыми жидкостями;
- термическая устойчивость;
- неизменность транспортных характеристик и механических свойств во времени.

Таким образом, для обеспечения наибольшей проницаемости и селективности первапорационная мембрана должна иметь бездефектный активный слой минимальной толщины. В связи с этим, почти все плоские промышленно выпускаемые мембраны являются композитными и состоят, как минимум, из трех слоев:

- непористого полимерного активного слоя толщиной до нескольких микрон, определяющего транспортные характеристики

- асимметричного ультрафильтра с высокой открытой пористостью и толщиной до 100 мкм, «поддерживающего» активный слой;
- тканной или нетканой подложки из инертного материала толщиной от 100 мкм, обеспечивающей неизменность механических свойств мембраны и минимальное сопротивление результирующему массопереносу.

Для изготовления мембран необходимо, чтобы материалы активного слоя были пленкообразующими и растворимыми в органических растворителях. А для получения высокой проницаемости также желательно, чтобы полимеры имели температуру стеклования ниже рабочей температуры. Однако, в случае первапорации понятие температуры стеклования не строго, так как присутствие сорбируемых растворов в материале мембраны снижает температуру стеклования образованной системы. Еще одним важным параметром является доля кристалличности полимера активного слоя. Во-первых, кристаллические зоны, как правило, являются препятствиями, которые удлиняют диффузионный путь пенетрантов, и, во-вторых, они могут сокращать подвижность полимерных цепей и снижать скорость проникания пермеата. При этом более кристаллический полимер имеет большую селективность и меньшую проницаемость. Кроме этого, в присутствии некоторых растворителей и в условиях высоких температур возможна перестройка кристаллитов, и, как следствие, изменение механических и транспортных свойств полимера.

Полимерные мембраны на основе полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в процессах высокого качества разделения при первапорации (ПП) смесей жидкостей доказали свою высокую производительность [64-72].

В 1991 году [73] было предложено подготовить диффузионную мембрану во время покрытия второго слоя противоионами на предварительно сформированную поверхность пленки первой. Полученные таким методом многослойная мембрана была названа авторами как «симплексная мембрана» и состояла из по меньшей мере одного полимерного слоя, который обеспечивал необходимые механические свойства [74-85].

1.2.3. Полиэлектролитные комплексы

Модификация полимеров и мембран используется в случае необходимости улучшения и транспортных и эксплуатационных характеристик. Можно разделить все

способы модификации условно на физически (изменения физических свойства) и химически (изменение химической структуры):

- введение наполнителей используется для увеличения селективности и потока как в случае разделения водно-органических смесей, так и в случае разделения смесей органических компонентов различных классов

- введение нелетучих добавок (с содержанием компонентов не более 5% масс) в отливочный раствор позволяет уменьшить число технологических операций и количество оборудования необходимого для модификации мембран.

- использование гомогенных смесей полимеров (полимеры совместимы во всем диапазоне составов), как правило, позволяет получать мембраны с большей селективностью и проницаемостью, а также с улучшенными механическими свойствами и более стабильные в контакте с разделяемыми смесями, чем мембраны из каждого из полимеров в отдельности.

- использование прививочной полимеризации наиболее перспективно, если исходная полимерная матрица является частично кристаллической.

Существует мнение, что в целом любая мембрана, содержащая по меньшей мере один компонент полиэлектролита (полиион), может рассматриваться как полиэлектролитная комплексная мембрана (РЕСМ) [86]. Конечно, это мнение спорно, так как в этом случае роль взаимодействия противоионов в процессе формирования мембран не учитывается. В 1991-1996 годах были разработаны, например, многослойные мембраны, содержащие поликатионные слои [87]. Мембраны показали высокую эффективность в PV-процессах разделения жидкостей с существенно различной полярностью. Однако мы никогда не классифицировали их как «мембраны типа РЕС». Необходимым условием для образования РЕСМ является взаимодействие противоположно заряженных электролитов, из которых он образуется. Он может быть реализован различными способами, среди которых методы смешивания противоионов, а также метод межфазного комплексообразования [88].

1.2.4. Природные полисахариды

Природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями. У живых организмов они

выполняют резервные (крахмал, гликоген), структурные (целлюлоза, хитин) и другие функции.

Свойства полисахаридов значительно отличаются от свойств их мономеров и зависят не только от состава, но и от строения (в частности, разветвленности) молекул.

Природные сахара чаще всего состоят из моносахаридов с формулой $(\text{CH}_2\text{O})_n$ где $n \geq 3$. Общая формула большинства полисахаридов – $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, где x обычно лежит между 200 и 2500.

1.2.5. Хитозан и его полиморфные модификации

Хитозан представляет собой линейный полимер, макромолекулы которого состоят из β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-глюкозаминных и N-ацетил-D-глюкозаминных звеньев. Его получают дезацетилированием природного полисахарида хитина, который является основным компонентом экзоскелета (кутикулы) членистоногих и ряда других беспозвоночных, а также входит в состав клеточной стенки грибов и бактерий. Хитозан вызывает интерес специалистов в области разработки новых функциональных материалов, так как обладает комплексом ценных свойств: биосовместимостью, биodeградируемостью, низкой токсичностью, высокой сорбционной способностью. Хитозан и его производные находят применение в качестве сорбентов и флокулянтов [89, 90], систем доставки лекарственных веществ и генетического материала [91-94], раневых покрытий и материала для тканеинженерных конструкций [95, 96], пищевых добавок [97].

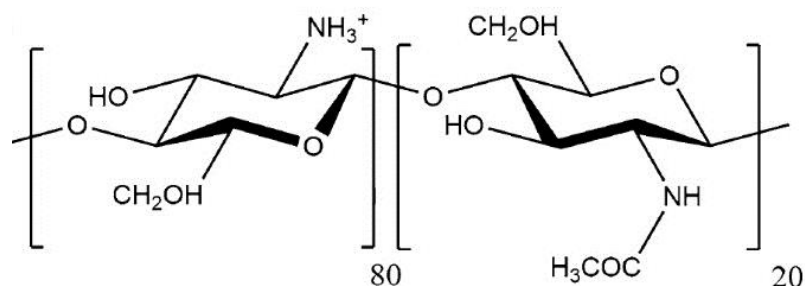


Рис.1.11. Химическая формула хитозана.

На рис. 1.11. представлена молекулярная структура хитозана с нумерацией атомов. Штриховые линии обозначают внутримолекулярную водородную связь. Также

показаны два торсионных угла (ϕ, ψ), определяющих конформацию основной цепи и угол (χ), определяющий ориентацию атома O6.

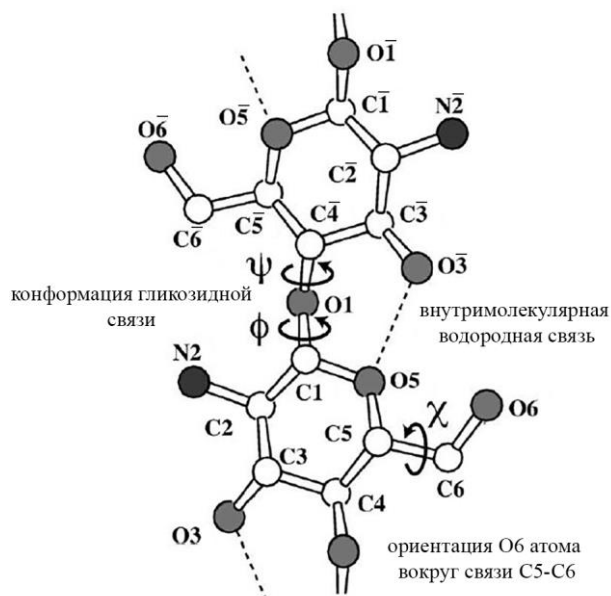


Рис.1.12. Молекулярная структура дисахаридного сегмента хитозана с нумерацией атомов.

Впервые структуру хитозана исследовали в 1937 г. [98]. Авторам удалось получить рентгеновские дифракционные картины волокон хитозана, приготовленных методом дезацетилирования естественным образом ориентированных образцов хитина сухожилия омара. На их основе были определены параметры ромбической элементарной ячейки и описана первая полиморфная модификация хитозана, известная как сухожильный (*tendon*) хитозан или гидратированная форма. При уточнении структуры гидратированного хитозана [99] установлено, что полимерные цепи упакованы в ромбической ячейке с пр. гр. $P2_12_12_1$. Спиральная конформация цепи с осью 2_1 стабилизирована внутримолекулярной водородной связью $O3' \cdots O5$. Через элементарную ячейку проходят четыре цепи, конформационное строение которых определяется торсионными углами ϕ ($C2-C1-O1'-C4'$) и ψ ($C1-O1'-C4'-C3'$), равными 145.9° и 94.1° соответственно. Ориентация атома O6 отвечает *gt*-конформации с углом χ ($O5-C5-C6-O6$) = 68.6° . Соседние цепи, располагающиеся в направлении оси *b*, антипараллельны и связаны друг с другом двумя водородными связями $N2' \cdots O6$ (0.251 и 0.299 нм), что указывает на образование слоев, параллельных кристаллографической плоскости *bc* (рис. 1.13.а).

Несмотря на то что при моделировании были показаны три возможных положения молекул воды в асимметричном звене (W1, W2, W3), расчет плотности полиморфа и данные термогравиметрического анализа (уменьшение массы на 10.7% при нагреве до 250°C) привели к выводу, что образец содержит две молекулы воды на один период идентичности (или одну молекулу на элементарное звено полисахарида). Молекулы воды соединяют соседние цепи полимера в одном слое через водородные связи W1...O3' (0.295 и 0.243 нм) и W1...N2 (0.272 нм), а также образуют контакты между слоями W2...O5 (0.283 нм), W2...O6 (0.275 и 0.291 нм), W3...O3 (0.25 нм) и W3...N2 (0.309 и 0.276 нм). Таким образом, молекулы воды стабилизируют структуру гидратированного полиморфа, формируя колоновидные образования между слоями кристалла (рис 1.13.а).

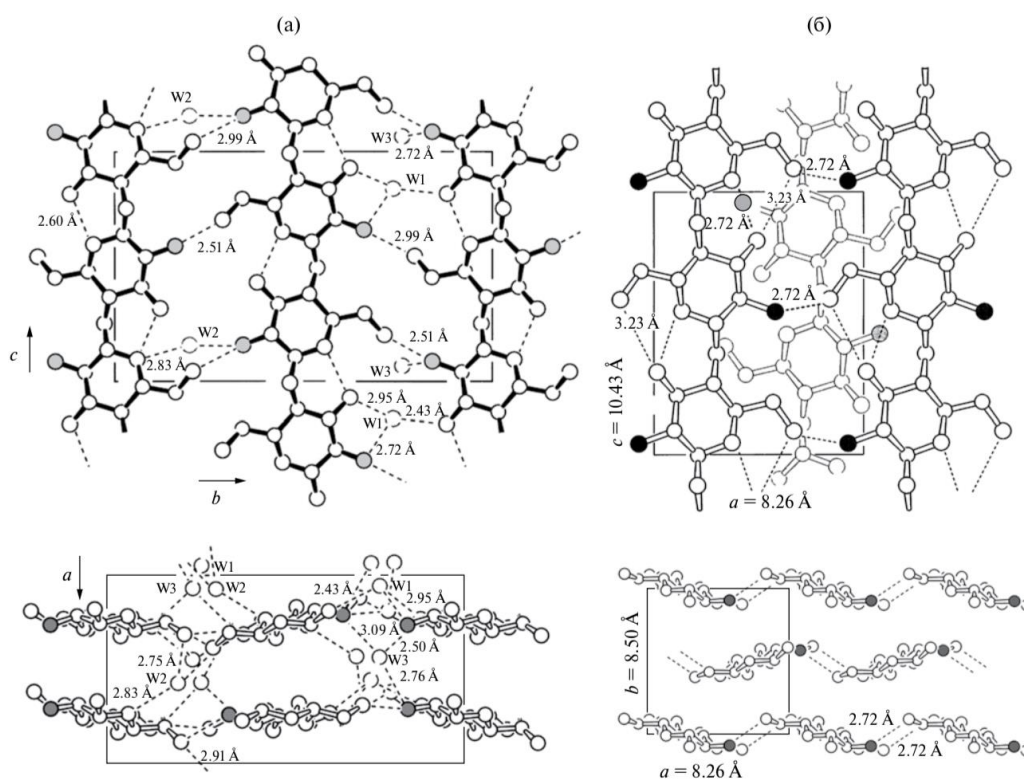


Рис.1.13. Структура гидратированного (а) и безводного (б) хитозана. Верхние изображения – проекция структуры вдоль направления, перпендикулярного слоям гидротированного и безводного хитозана, нижние – вдоль оси с. Темные кружки – атомы азота.

Кроме исследования сухожильного хитозана, ориентация молекул которого позволяет получать достаточно четкие дифракционные картины, проводились исследования кристаллической структуры хитозана, сформированного из растворов. В

[100] было изучено четыре вида дифракционных картин для образцов хитозана, полученного из растворов органических кислот. В пленке, полученной при формовании и высушивании раствора хитозана в муравьиной кислоте, образовались кристаллы моноклинной сингонии, а после обработки раствором NaOH в ней формировалась структура с иными параметрами. Позже было показано, что при нейтрализации пленок щелочью в них образуются одновременно кристаллы гидратированной и безводной форм [101-103]. Интересно, что дифракционные картины пленок, сформированных из муравьиной, уксусной и пропионовой кислот, аналогичны, тогда как в пленках из растворов валериановой и масляной кислот предполагают образование жидкокристаллической фазы. Степень кристалличности пленок составила 30–40%. После формования и высушивания пленок приблизительно 70% аминогрупп хитозана были связаны соответствующими кислотами, однако по оценке авторов кристаллическая ячейка полиморфов не содержала молекул кислот.

Особый интерес представляет предложенный в [105] оригинальный методический подход, позволивший получить вязкий формовочный раствор хитозана в муравьиной кислоте, обладающий жидкокристаллической структурой. После формования и обработки раствором NaOH была получена пленка, в которой реализовалась жидкокристаллическая упаковка хитозановых цепей полиморфа L-2. Пленка полиморфа L-2 обладала высокой степенью ориентации молекул (степень кристалличности 48%), что проявлялось в характере меридиональных и экваториальных рефлексов (рис. 1.14, кривые 3 и 4). Это способствовало определению с большой точностью параметров моноклинной ячейки кристалла, которые оказались аналогичными полиморфу 6, несмотря на различие в методах получения. Исходя из размеров ячейки, авторы предположили, что она состоит только из молекул хитозана и не содержит муравьиной кислоты, однако является гидратированной. Это хорошо коррелирует с высокой сорбционной способностью этого полиморфа, а также с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, где наблюдалась широкая эндотерма в области 80°C.

1.2.6. Структура безводной формы хитозана

В [106] впервые были предложены оптимальные условия ориентационной вытяжки хитозановых пленок и их последующей гидротермальной обработки.

Дифрактограмма вытянутой пленки хитозана соответствовала дифракционной картине гидратированного хитозана **1** [107]. Гидратированной модификации соответствуют четкие рефлексы 020, 200 и 220 в области углов отражения $2\theta = 10.4^\circ$, 19.8° и 22.4° соответственно (рис.1.14, кривая 1). При рентгеновской съемке в вакууме дифракционная картина гидратированного хитозана изменялась и становилась диффузной, что соответствует удалению из кристалла молекул воды. Однако у образца, прогретого при 200–220°C при изменении относительной влажности съемки от 0 до 100%, а также при съемке в вакууме не наблюдали никаких изменений структуры. Это указывало на отсутствие молекул воды в кристаллическом полимере, получившем название отоженный (*annealed*) или безводный хитозан. Дифракционная картина безводного хитозана также характеризуется тремя четкими рефлексами 110, 200, 210, соответствующими углам отражения $2\theta = 15.0^\circ$, 21.5° и 23.7° (рис. 1.14, кривая 2).

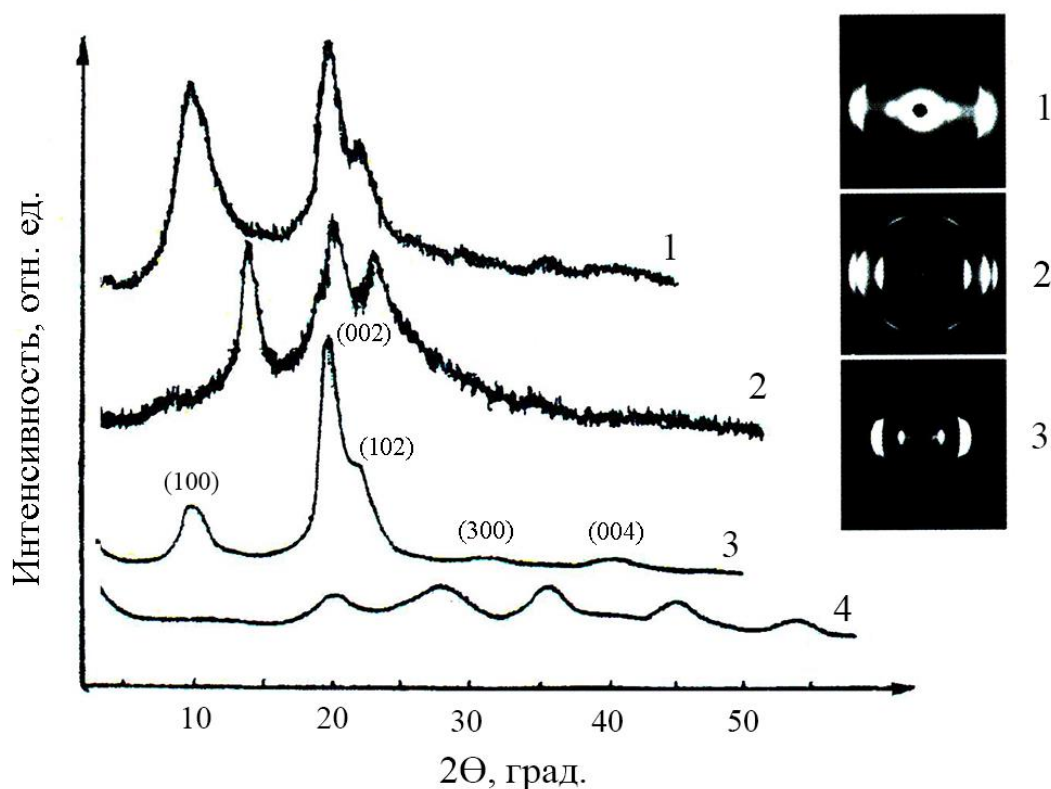


Рис.1.14 Дифракционные картины трех полиморфных модификаций хитозана: гидротированной (1), безводной (2) и L-2: дифракция от экваториальной и меридиональной (4) областей рассеяния. На вставке приведены рентгенограммы соответствующих образцов.

Структура безводного хитозана (рис. 1.13.) была определена в двух независимых исследованиях с использованием гидротермально обработанного при 240°C хитозана из сухожилий краба [108] и монокристаллов хитозана [109]. Монокристаллы хитозана были выращены в водном растворе аммиака при температуре 125°C из низкомолекулярного (степень полимеризации $СП = 35$) полностью дезацетилированного хитозана и исследованы методом электронографического структурного анализа по экспериментальному массиву интенсивностей рефлексов на дифракционных картинах от базисной плоскости ($hk0$) и трехмерных рефлексов (hkl) [110]. Монокристаллы хитозана не содержали воды, вопреки тому факту, что были выращены в водном окружении. Вероятно, это можно объяснить высокой температурой (125°C), при которой происходил рост кристаллов [111]. В подобных случаях при температуре выше 100°C кристаллы других полисахаридов – маннана и декстрана – росли как безводные полиморфы [112]. С другой стороны, при температуре роста кристаллов ниже 90°C низкотемпературный полиморф декстрана содержал молекулы воды в кристаллической решетке [113]. Попытки вырастить монокристаллы хитозана при температуре ниже 100°C не удались.

В обоих случаях молекулярные цепи хитозана формируют ромбические элементарные ячейки с пр. гр. $P2_12_12_1$. Двухшаговая спиральная конформация цепи (2_1) стабилизирована внутримолекулярными водородными связями $O3' \cdots O5$ и $O3' \cdots O6$ в пределах периода идентичности (1.034–1.043 нм), атом кислорода $O6$ находится в gt -ориентации. Через ячейку проходят две антипараллельно расположенные цепи соседних слоев. Молекулы хитозана в слое параллельны и связаны водородными связями $N2' \cdots O6$, а соседние слои антипараллельны. Единственное различие между предложенными структурными моделями заключается в наличии водородной связи между соседними слоями: обнаруженное при электронографическом анализе монокристаллических образцов расстояние между соседними слоями хитозана $N2' \cdots O5$ (0.35 нм) было отнесено к водородной связи [114], а анализ дифракционных картин от поликристаллических образцов [115] указал на существование между слоями только ван-дер-ваальсовых контактов (0.369 нм). Структура безводного хитозана была уточнена в более поздних работах. На основании результатов структурного анализа по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения предполагается, что между

слоями могут существовать многочисленные слабые водородные связи с участием алифатических атомов водорода гликозидных звеньев [116].

1.2.7. Переход гидратированной формы в безводную

При переходе от гидратированной к безводной форме вследствие удаления стабилизирующих структуру межслоевых молекул воды параметр b в ячейке безводной формы полиморфа предположительно должен составить половину параметра b ячейки гидратированного хитозана при одновременном существенном уменьшении значения параметра a . Предполагается, что кардинальная перестройка структуры происходит за счет движения цепей на место молекул воды с разрывом существующих водородных связей [117], при этом перестройка идет интенсивно только при температурах выше 200°C и 100%-ной влажности за счет дестабилизации водородных связей [118]. Заметим, что переход целлюлозы и хитина из гидратированных в безводные модификации происходит при более низких температурах (80–100°C), но дестабилизация водородных связей при интенсивном дейтерировании наблюдается при температурах 180–200°C [119].

Присутствие в образцах хитозана с разной молекулярной массой (ММ) и СД гидратированного полиморфа и безводных кристаллов можно определить из дифракционных картин по характерным рефлексам [120]. При повышении температуры гидротермальной обработки наблюдалось увеличение доли безводных кристаллов (сильный рефлекс 110 при $2\theta = 15^\circ$) и снижение доли гидратированной модификации (рефлекс 020 при $2\theta = 10.40^\circ$).

1.2.8. Типы комплексов хитозана с кислотами

На основании изучения структуры комплексов (солей), полученных при выдерживании сухожильного хитозана в растворах различных кислот, методами рентгеноструктурного анализа было выделено две конформационные группы – типы I и II [120]. Расположение молекулы хитозана в комплексе с HNO_3 , HBr , HI (тип I, 1–4, таблица) соответствовало конформации исходного хитозана, т. е. спиральной структуре 2/1 с периодом идентичности 1.040–1.045 нм. Данные элементного анализа показали,

что 68–90% (в зависимости от кислоты) аминогрупп хитозана участвовало в реакции образования солей, при этом в кристаллической ячейке молекулы воды отсутствовали. Соли типа I были получены и для органических кислот (5–8, таблица 1).

Таблица 1. Полиморфные модификации хитозана и его комплексов с кислотами.

№	Образец	Кристал- лическая форма	Параметры элементарной ячейки				Z	ρ (г/см³)
			a (нм)	b (нм)	c (нм)	γ, град		
Комплексы хитозана с кислотами, структуры типа I								
1	Хитозан сухожилий краба (СД 100%), выдержанный в растворе HNO3	Ромбическая	1.12	1.64	1.04	90	4	1.56
2	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе HBr	Ромбическая	1.19	1.47	1.04	90	4	1.67
3	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе HI	Моноклинная	1.26	1.49	1.04	102,27	4	1.86
4	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе HI (тип I)	Моноклинная	0.946	0,979	1.033	105.1	2	1.98
5	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе L- аскорбиновой кислоты	Моноклинная	1.122	1.177	1.040	90	2	1.59
6	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе D- аскорбиновой кислоты	Моноклинная	0.962	1.349	1.030	90	2	1.63
7	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в смеси L-молочной килоты и изопропанола	Моноклинная	1.051	1.085	1.034	90	2	1.40
8	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в смеси D -молочной килоты и изопропанола	Моноклинная	1.120	1.160	1.038	93.0	2	1.41
Комплексы хитозана с кислотами, структуры типа II								
9	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе HCl, HF, H2SO4	Моноклинная	1.38	1.63	4.073	96.46	4	1.44-1.53
10	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в растворе HI (тип IIa)	Тетрагональна я P4 ₁	1.068	1.068	4.077	90	2	1.81
11	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %) в смеси уксусной кислоты и изопропанола	Моноклинная	1.381	1.633	4.073	96.46	4	1.38
12	Волокна хитозана в парах уксусной кислоты, в смеси уксусной кислоты и изопропанола	Триклин-ная P1	1.058	1.085	4.08	90	2	1.44
13	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в смеси уксусной	Ромбическая P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1.108	1.113	4.017	90	2	

	кислоты и изопропанола							
14	Хитозан сухожилий краба (СД 100 %), выдержанный в смеси мурвыиной кислоты и изопропанола	Ромбическая $P2_12_12_1$	1.075	1.082	4.041	90	2	

Волокна солей, полученных с использованием растворов HF, HCl или H₂SO₄ (тип II), давали одинаковые дифракционные картины, анализ которых указывал на то, что анионы этих солей не располагаются в цепях регулярно и поэтому не участвуют в формировании кристаллической упаковки комплексов. Однако после дополнительной обработки (прогрева волокон при 160°C в 80%-ном пропаноле) авторам [120] удалось получить 43 четких рефлекса и проиндексировать их в моноклинной ячейке (9, таблица 1). Период идентичности вдоль оси *c* соответствовал восьми глюкозаминным звеньям в вытянутой восьмикратной спиральной конформации (8/5 или 8/3). Меридиональные рефлекссы наблюдались на 8-, 12- и 16-слоевых линиях, а расчет объема элементарной ячейки кристаллита (9.127 нм³) и наблюдаемая величина плотности позволили доказать, что через ячейку проходят четыре молекулярных цепи хитозана (10-12, таблица 1), а число молекул воды зависит от влажности окружающей среды. Новый полиморф был назван скрученным (*twisted*) хитозаном. Для солей типа II была также предложена конформация расслабленной (вытянутой) 2/1 спирали с тетрасахаридом в качестве асимметричного фрагмента, однако в более поздних работах была подтверждена конформация 8-шаговой спирали [115] (13, 14, таблица 1). Хотя структурный анализ этих комплексов еще не завершен, предварительные модели комплекса типа I хитозан/HNO₃ и комплекса типа II приведены на рис. 5 и 6 [117].

Авторы [118] впервые показали, что 8-кратная спиральная конформация характерна не только для некоторых солей хитозана, но и для исходного полимера, который в определенных условиях в результате гелеобразования кристаллизуется, формируя моноклинную ячейку, спонтанно трансформирующуюся в процессе хранения при высокой влажности из 8-кратной спиральной конформации в двухшаговую спираль.

Два типа спиральных структур солей хитозана однозначно различимы при анализе спектров ¹³C ЯМР [119]. Наблюдаемые синглеты, относящиеся к атомам углерода C1 и C4, присутствовали в спектрах солей типа I и были удовлетворительно интерпретированы в рамках конформации 2/1 спирали. В то же время расщепление в

дублет сигнала C1, характерное для спектров солей типа II, объяснялось присутствием в четырехкратной спиральной конформации димерных фрагментов. В зависимости от величин двух торсионных углов гликозидной связи (ϕ и ψ) химические сдвиги атомов C1 и C4 варьируют в пределах 8 ppm.

Соли типа III были получены для ароматических кислот – салициловой и дигидроксибензойной [119]. Период идентичности солей типа III составляет 2.55 нм, поэтому хитозан принимает конформацию 5-шаговой спирали с асимметричным звеном остатка глюкозамина. Комплекс хитозана с аспирином не давал четких дифракционных картин, но по результатам ^{13}C ЯМР-анализа был отнесен к типу III.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

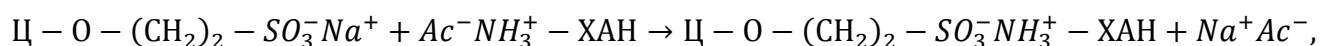
В данной главе даётся обзор изученных материалов и используемых методов исследования. Описывается лабораторная технология получения полиэлектролитного комплекса двумя методами: смешения двух растворов и послойное нанесение одного материала на гелеобразное состояние другого материала. Освещаются основные методы измерений: структурные – метод рентгеновской дифракции на дифрактометре (ДРОН-3М, ДИФРЭЙ, Rigaku Miniflex 600) и методы просвечивающей (Titan 80-300 Cs-corrector) и сканирующей электронной микроскопии (Quanta 3D, Scios, Versa 3D).

2.1 Материалы

Для формирования ПЭК комплекса использовались полимеры ХАН, СЭЦ, ГУН, АГ и КАР. Выбор полимеров связан со структурной близостью их молекул, а также присутствием в них заряженных ионогенных групп.

2.1.1. Формирование композитных пленок методом послойного нанесения.

Композитные пленки получали методом послойного нанесения растворов полиионов. На уравновешенную стеклянную подложку из фильеры наносили 2%-ный раствор ХАН в 2%-ном растворе уксусной кислоты, сушили его до гелеобразного состояния и затем на поверхность сформированного слоя наносили 2%-ный раствор полианиона в воде, пленки сушили при комнатной температуре. ПЭК комплексы ХАН-СЭЦ образовывались за счет электростатического взаимодействия разноименно заряженных групп СЭЦ и ХАН (с ГУН происходит также):



где Ас – $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$; Ц, ХАН – целлюлозная и хитозановая цепи полимеров.

Получаемые таким образом комплексные пленки (толщиной 25–30 мкм) представляли собой трёхслойную систему и содержали ХАН (поликатион), полианион и полиэлектролитный слой, образующийся между слоями двух полиионов. Обработка такой пленки 2%-ным

спиртовым раствором аммиака переводит ХАН в нерастворимую в воде основную форму, что позволяет удалить водорастворимый слой полианиона экстракцией водой и проанализировать структуру полиэлектролитного слоя. Кроме того, нерастворимый в воде ПЭК выделяли из комплексной пленки после экстракции несвязанных в комплекс полимеров (ХАН – 2%-ной уксусной кислотой и полианиона – водой).

2.1.2. Формирование композитных пленок ХАН/ГУН.

Композитные free-standing пленки получали методом послойного нанесения растворов полиионов на стеклянную подложку. Для исследования влияния последовательности нанесения полиионов на структуру пленок, последние формировали в двух режимах. Для получения пленок ХАН-ГУН на стеклянную подложку сначала наносился слой хитозана и сушили до состояния геля, затем наносился водный раствор гилауроновой кислоты. Пленки ГУН-ХАН получали в обратном порядке. Полученные пленки высушивались, переводились в водонерастворимую форму, несвязанные полиионные компоненты отмывались. Определенное число анионных групп на мономерное звено в ГУН составляло 0.50, количество катионных групп на мономерное звено ХАН - 0.80. Таким образом, соотношение ионогенных групп, участвующих в образовании ПЭК, ГУН/ХАН составляло 1/1.6.

2.1.3. Метод отмывки СЭЦ/ГУН слоев.

При контакте геля и раствора полиионов, описанным выше методом, происходит формирование межслоевого слоя ПЭК. Прогревание такой пленки до 100° С способствует переводу ХАН в нерастворимое в воде состояние, что дает возможность снять водорастворимый слой СЭЦ/ГУН путем длительной экстракции водой и проанализировать структуру ПЭК слоя.

2.2. Методы исследования и оборудование

2.2.1. Пробоподготовка для электронной микроскопии

Для проведения исследований микроструктуры полимерных многослойных систем, требуется предварительная подготовка образцов. Одним из основных и самых популярных методов является получение скола полимерного образца при температуре жидкого азота (-193°

С). Данная температура является ниже температуры стеклования исследуемых материалов и таким образом скол получается при одинаковых условиях для всех частей композита.

2.2.2. Методы низковольтной растровой электронной микроскопии (НВРЭМ)

Для того чтобы воспользоваться максимальными преимуществами низковольтной растровой электронной микроскопии (НВРЭМ), важно развивать методы получения и интерпретации изображений без покрытия полимерных систем. Это необходимо, потому что проводящие покрытия (номинально ~ 20 нм толщиной), которые обычно наносятся на образцы, чтобы предотвратить их заряд под электронным пучком, затеняют интересующие объекты (номинально размерами 3-50 нм). Кроме того, накопление остаточного заряда может привести к повреждению и искажению деталей микроструктуры исследуемой поверхности. При использовании стандартных напряжений (более 5 кВ) нанесение покрытий является единственным путем исследованию полимерных систем. Это проблема. Но при очень низких энергиях падающего пучка, используемые в НВРЭМ выход вторичных электронов увеличивается, и можно достичь ситуации, когда на поверхности образца – нулевой заряд. Условия, при которых эта ситуация возникает для любого данного образца зависит от химического состава образца, плотности, диэлектрических свойств и шероховатости поверхности, а также энергии падающего луча. Очевидно, энергия пучка, E_2 , при которой имеет место нулевой заряд, имеет ключевое значение. Значение энергии E_2 , можно определить как экспериментально, так и теоретически. В настоящее время большой интерес представляют разработки моделей для совпадения экспериментальных и теоретических значений энергии баланса E_2 , что позволяет получить множество знаний о физических свойствах исследуемых полимерных систем.

Теоретические аспекты эмиссии вторичных электронов

В случае если эмиссию вторичных и обратно рассеянных электронов с поверхности полимерной системы можно смоделировать с определенной точностью, то значение энергии E_2 удастся рассчитать, используя математические выкладки. Так как выход обратно рассеянных электронов приблизительно в 10 раз меньше, чем вторичных,

то вкладом обратно рассеянных электронов в общий ток эмиссии можно пренебречь. Эмиссия же вторичных электронов сложное явление, которое состоит из:

- (i) возникновение вторичных электронов через взаимодействия между исходными электронами и твердым телом: основное электронное возбуждение, валентное возбуждение электрона, плазмонное возбуждение и фононное возбуждение;
- (ii) транспорт вторичных электронов к поверхности образца
- (iii) эмиссия вторичных частиц через поверхностный потенциальный барьер - электроны разных E имеют разную глубину выхода.

Принимая во внимание вышеуказанные условия взаимодействия системы электронный луч- образец, на эмиссию вторичных электронов, поглощение и обнаружение может оказывать влияние целый ряд физических параметров, а именно:

Составляющие элементы;

Природа молекулярных связей;

Аморфная и кристаллическая природа;

Плотность;

Проводимость;

Поверхностная работа (относительно неважно);

Угол наклона образца относительно луча;

Шероховатость поверхности («микротекстурирование»).

Несмотря на то, что вкладом основного электронного возбуждения и фононного возбуждений можно пренебрегать при низких напряжениях, задача детерминированного моделирования эмиссии вторичных электронов является фундаментальной. Таким образом, все традиционные методы - эмпирические (или, по крайней мере, полуэмпирические). Согласно вышеперечисленным физическим параметрам, проведение эксперимента можно упростить, если ввести определенные константы (угол наклона и т. д.), а также использовать определенные параметры пробподготовки для обеспечения гладкости поверхности. Пренебрегая проводимостью (для полимеров) эксперимент будет описываться полуэмпирической моделью, учитывающей только составные элементы образца, молекулярные связи и плотность.

Простая «общая» модель, описывающая эмиссию вторичных электронов была предложена изначально Салоу [45], независимо в модифицированной форме Бэте [46], и

разработана Деккером [47]. Пусть $N_{SE}(S,E)$ – скорость испускания вторичных электронов: число вторичных электронов, выходящих с расстояния S (измеряется вдоль траектории электрона) внутри образца, а $p(S)$ – вероятность генерации вторичного электрона с глубины S , его выхода к поверхности и детектирования. Тогда выход вторичных электронов (δ) можно представить как:

$$\delta = \int_0^R N(S,E)p(S)dS \quad (2.1)$$

где R - «диапазон» или глубина проникновения электронов в образец.

В модели Деккера есть два основных условия:

- (i) скорость испускания вторичных электронов пропорциональна мгновенной тормозной силе падающего электрона с энергией E :

$$N_{SE} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{dE}{dS} \right), \quad (2.2)$$

где ε - средняя энергия, необходимая для генерации вторичного электрона.

- (ii) Вероятность генерации вторичного электрона на глубине S под поверхностью, его выхода к поверхности и детектирования:

$$p(S)=0.5\exp(-S/\lambda), \quad (2.3)$$

где λ - средняя длина свободного пробега.

Тогда, интегрированное значение выхода вторичных электронов:

$$\delta = -\frac{0.5}{\varepsilon} \int_0^R \left(\frac{dE}{dS} \right) \exp\left(-\frac{S}{\lambda}\right) dS, \quad (2.4)$$

Теперь, предположим, что электрон движется по прямой линии (обратным рассеянием пренебрегаем) и что, мгновенная тормозная сила постоянна и равна отношению исходной энергии к диапазону:

$$dE/dS=E/R \quad (2.5)$$

Тогда у нас есть выражение для испускания вторичного электрона,

$$\delta = \frac{0.5E\lambda}{R} \left[1 - \exp \left(-\frac{R}{\lambda} \right) \right], \quad (2.6)$$

Целью двух вышеупомянутых предположений является преобразовать данное выражение так, чтобы оно стало независимым от ε и λ . Легко убедиться, что максимум выхода вторичных электронов δ_m происходит при $R = 2.3\lambda$. Если энергия при которой выход достигает максимума δ_m равна E_m , то «универсальное» выражение кривой выхода может быть получено из предыдущего уравнения, которое содержит только величины E , E_m , δ и δ_m :

$$\left(\frac{\delta}{\delta_m} \right) = 1.11 \left(\frac{E}{E_m} \right)^{-0.35} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3 \left(\frac{E}{E_m} \right)^{1.35} \right] \right\} \quad (2.7)$$

Данное выражение имеет универсальное графическое описание, представленное на Рис. 2.1..

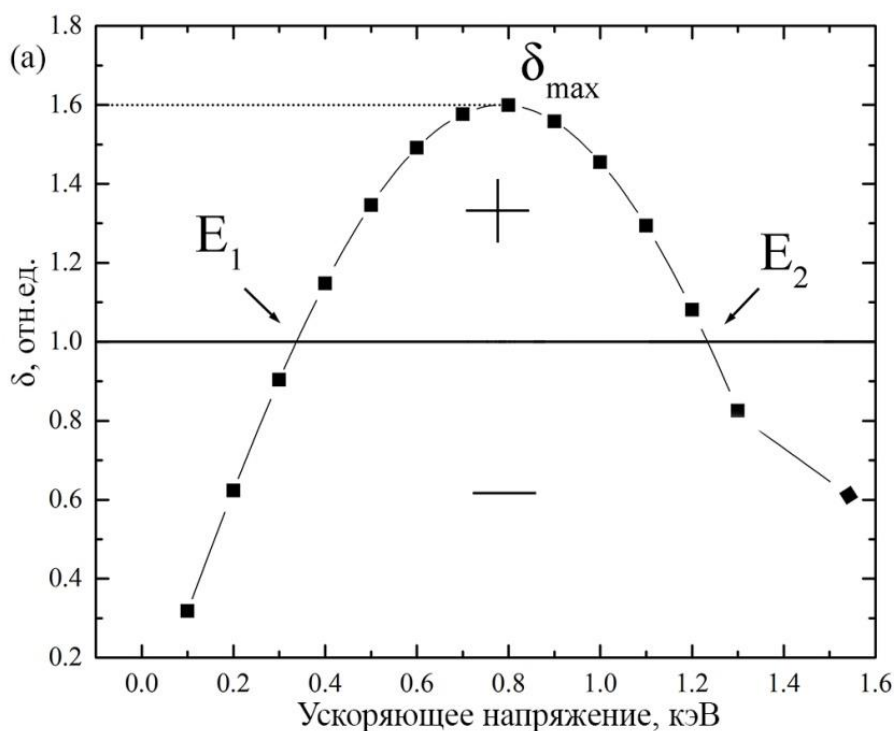


Рис. 2.1. Универсальная кривая выхода вторичных электронов.

Определение энергии E_2 экспериментально возможно двумя способами:

- Подбор необходимого значения ускоряющего напряжения непосредственно в колонне микроскопа, при котором контраст локально отсканированной области и остальной области минимален. В таком случае реализуется нулевой баланс заряда на поверхности полимера и искомая энергия E_2 определена. Если локально отсканированная область имеет «светлый контраст», то энергия пучка заведомо больше E_2 , в случае «темного контраста» энергия пучка меньше E_2 . Схематично данный метод изображен на Рис.2.2.а.
- Определения емкости, когда электронный пучок выступает в роли виртуального катода, а образец в качестве диэлектрика в конденсаторе с параллельной пластиной. При $t=0$ пучок с энергией E_0 сканирует область определенного размера, а электростатический потенциал на образце фиксируется с помощью электрометра (Рис.2.2.б).

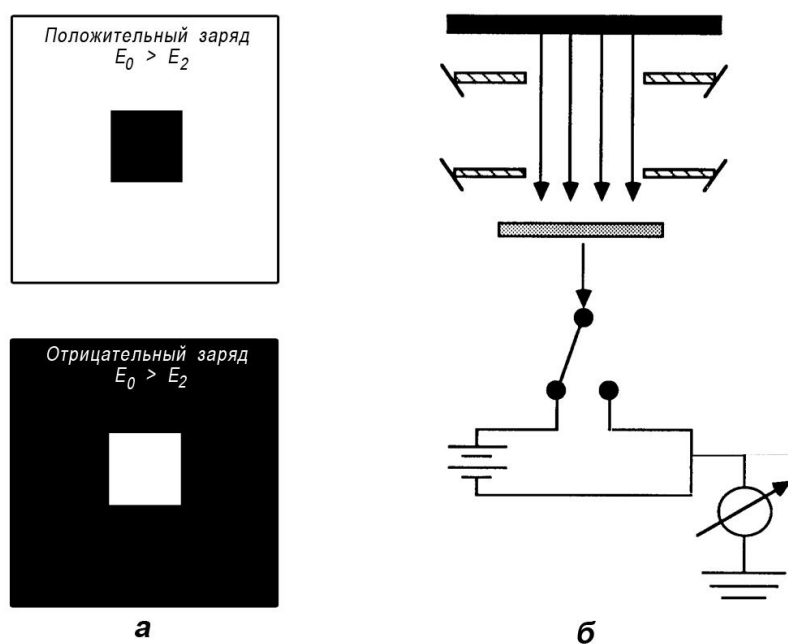


Рис. 2.2. Определение энергии E_2 методом подбора – (а), с помощью метода измерения емкости – (б) [49].

Если измеренный ток образца обозначить I_B , то зависимость потенциала от времени можно выразить формулой:

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^t I_B dt, \quad (2.8)$$

где C - эффективная емкость области на образце. Если $E_0 > E_2$ и $(\delta + \eta) < 1$, то ток образца и следовательно $V(t)$ отрицательны, при $E_0 < E_2$ $V(t)$ имеет положительное значение. Отсюда может быть определено значение E_2 . Преимуществом данного подхода также является возможность получения динамической информации о заряде на поверхности образца. Например, на Рис.2.3. представлен график зависимости потенциала от времени для образца стекла SiO/Si от энергии падающего пучка.

На самом деле существует два способа провести измерения емкости. Первый, так называемый «статический», метод (разработанный специально для полимеров Вазом и Краусом): образец подвергается излучению первичным пучком, затем пучок перекрывается и измеряется потенциал. Во втором методе потенциал измеряется во время облучения и метод называется «динамическим». В связи с этим возможны расхождения величин измеренного потенциала при применении двух различных подходов для различных значений энергий. Тем не менее, оба метода должны обеспечить одно и то же значение энергии E_2 . Различия в потенциале, измеренном двумя методами, будет зависеть от механизмов, благодаря которым заряд прекращается в твердом теле после прекращения облучения. При использовании обоих методов на том же образце, различия между двумя измеренными потенциалами могут предоставить информацию относительно характера накопления и рассеяния заряда в полимере (что может быть даже связано с макроскопическими электрическими свойствами, такими как диэлектрическая проницаемость и проводимость).

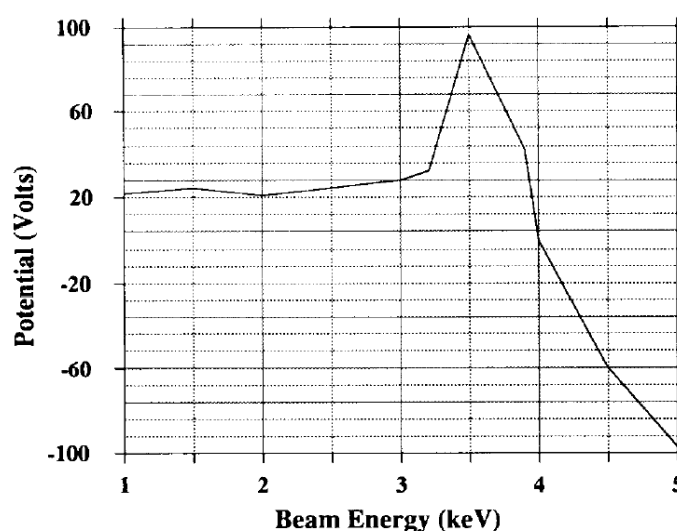


Рис.2.3. Измерение поверхностного потенциала в зависимости от исходной энергии пучка E_0 с помощью метода определения емкости.

Значение энергии E_2 четко определяется как значение, при котором поверхность остается незаряженной. Это также очевидно из рисунка 2.3, что приведенное описание динамического заряда на образце является упрощением, так как поверхность способна поддерживать положительный или отрицательный потенциал во время облучения, то есть оно не стремится к E_2 , как должно быть. Цель использования динамического измерения потенциала на полимерных образцах состоит в том, чтобы увидеть является ли это поведение типичным для всех изоляторов или зависит от материала.

2.2.3. Криогенная растровая электронная микроскопия

Последние достижения в технологии РЭМ позволяют наблюдать содержащие воду образцы (в том числе и полимеры) в замороженном состоянии методом криогенной растровой электронной микроскопии (крио-РЭМ) [26]. Любая попытка прямого наблюдения гидратированных образцов с использованием других методов РЭМ приведет к мгновенному испарению воды из-за высокого вакуума. В методе крио-РЭМ образец замораживают и анализируют в микроскопе при низкой температуре (-140 С). Это позволяет образцу оставаться гидратированным в высоком вакууме. Этап замораживания позволяет сохранить первоначальную структуру, а методика относительно быстрая и требует нескольких подготовительных этапов. Кроме того, было показано [27], что метод крио-РЭМ отлично подходит для проподготовки образцов и последующего изучения их в ПЭМ микроскопе. Двухлучевое препарирование образцов в РЭМ микроскопе обычно производится с использованием ионов Ga, однако энергии, выделяемые в процессе травления, аморфизируют полимерную матрицу и тем самым разрушают первоначальную структуру образца. Охлаждение же полимера ниже температуры стеклования позволяет минимизировать возможные повреждения.

2.2.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Методами просвечивающей электронной микроскопии был изучен полиэлектролитный комплекс. Использовался комплексный метод анализа, включающий в себе следующие режимы: просвечивающий (ПЭМ), сканирующий

(ПРЭМ), дифракцию (SAD) и элементный анализ (EDX). Использовался просвечивающий-растровый электронный микроскоп Titan 80-300 FEG (FEI, США) с корректором сферических аберраций Cs (CEOS, США) и детектором рентгеновского излучения EDX (EDAX, США). Ускоряющее напряжение электронов было 300 кВ, длина волны электронов 0.0014 Å.

Анализ и получение экспериментальных данных проводились с помощью программного обеспечения:

1. Digital micrograph (версия 2.3) – коммерческое программное обеспечение, используемое для регистрации изображения на CCD камеры компании Gatan. Также данный софт используется для первичной обработки экспериментальных данных.
2. ES Vision (версия 4.8) – коммерческое программное обеспечение компании FEI, используемое для регистрации изображений с твердотельного детектора HAADF, BF и DF. В программе также есть возможность обрабатывать данные, полученные с детектора рентгеновского излучения EDX.
3. Image J (версия 2) – бесплатный программный пакет, имеющий большое количество дополнений. С использованием дополнения TiaReader и Dm3Reader возможно экспортировать данные в формат Tiff.

2.2.5. Рентгеновская дифракция

РФА пленок исходных полимеров и композитов проводился с помощью дифрактометра ДРОН – 3М с CuK – излучением с длиной волны 1.5418 Å.

Рентгеновское исследование пленок ХАН, СЭЦ и полиэлектролитных комплексов проводили на установке ДРОН 3М и дифрактометре Дифрей 401 (ЗАО “Научные приборы”, Санкт Петербург). Использовалось излучение медной мишени, фильтрованное никелем. Пленки на Дифрей 401 помещались на специально сконструированную кювету, фиксируемую с помощью микрометрического винта на столике с тремя степенями свободы. Это позволяет расположить образец так, чтобы поверхность мембраны находилась в плоскости отражения псевдоскользющего рентгеновского луча

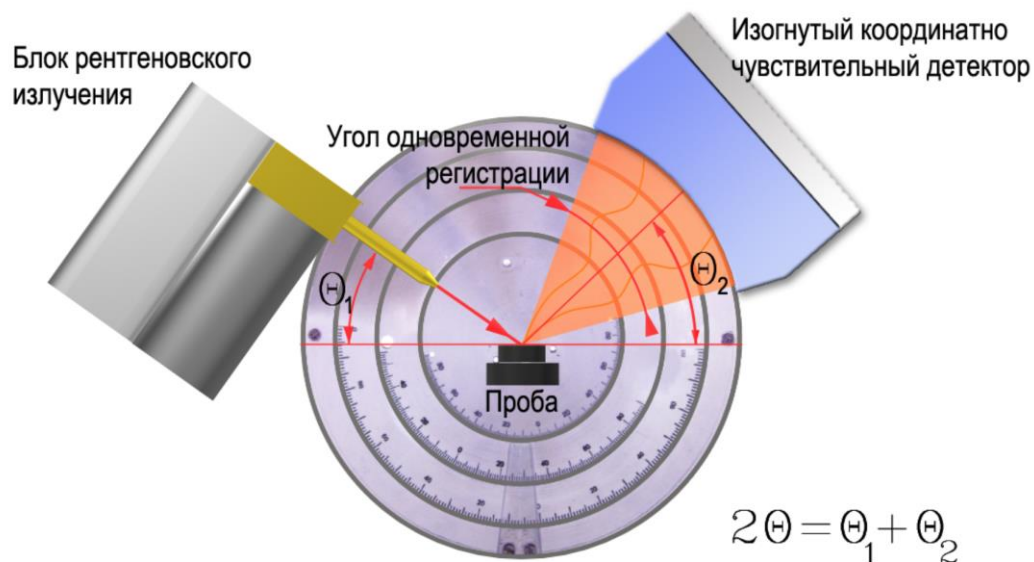


Рис. 2.4. Схема эксперимента для съемки в углах 2 Тета.

Условия съемки: рентгено-оптическая схема Брега-Брентано, острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке 25 кВ, ток 10 мА, размер фокусного пятна 1,5 x 3,5 мм, Cu- α (1.54178 nm), изогнутый позиционно-чувствительный детектор, диапазон одновременной регистрации 55 град.

2.2.6. Методы компьютерного моделирования

Процессы упругого и неупругого рассеяния электрона на атомах вещества носят случайный характер, а их вероятность определяется дифференциальными сечениями. Используя выражения для этих сечений, по методу Монте-Карло возможно рассчитать ряд траекторий электронов.

Суть метода заключается в следующем: процесс моделируется при помощи генератора случайных величин. Это повторяется много раз, а потом на основе полученных случайных данных вычисляются вероятностные характеристики решаемой задачи. Например, чтобы узнать, какое в среднем будет расстояние между двумя случайными точками в круге, методом Монте-Карло, нужно взять много случайных пар точек, для каждой пары найти расстояние, а потом усреднить.

Предположим, требуется вычислить определенный интеграл

$$\int_a^b f(x)dx \quad (2.9.)$$

Рассмотрим случайную величину u , равномерно распределённую на отрезке интегрирования $[a, b]$. Тогда также будет случайной величиной, причём её математическое ожидание выражается как

$$Ef(u) = \int_a^b f(x)\varphi(x)dx, \quad (2.10.)$$

где $\varphi(x)$ – плотность распределения случайной величины u , равная $\frac{1}{b-a}$ на участке $[a, b]$. Таким образом, искомый интеграл выражается как

$$\int_a^b f(x)dx = (b-a)Ef(u), \quad (2.11)$$

но математическое ожидание случайной величины $f(u)$ можно легко оценить, смоделировав эту случайную величину и посчитав выборочное среднее.

Итак, бросаем N точек, равномерно распределённых на $[a, b]$, для каждой точки u_i вычисляем $f(u_i)$. Затем вычисляем выборочное среднее:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(u_i). \quad (2.12)$$

В итоге получаем оценку интеграла:

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f(u_i) \quad (2.13)$$

Точность оценки зависит только от количества точек N .

2.2.7. Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (микроанализ)

В настоящее время рентгеновский энерго-дисперсионный микроанализ является одним из основных методов определения химического состава материалов, особенно наноразмерных. Вследствие достаточно большой области взаимодействия электронного пучка с образцом в растровой электронной микроскопии, анализ тонких плёнок и наночастиц достаточно сложный и требует модернизации аналитической процедуры или

специальной пробоподготовки образцов. Можно различными методами уменьшить объем взаимодействия пучка до величины менее 100 нм^3 , например, снижая ускоряющее напряжение до 5 кэВ. При этом получается спектр с меньшим интервалом энергий и с большим перекрытием интересующих пиков. В просвечивающей электронной микроскопии, когда анализируется тонкий образец сфокусированным пучком электронов, можно добиться атомного разрешения.

Интенсивность характеристического рентгеновского рассеяния зависит от сечения ионизации внутренних оболочек. Основная формула сечения получена Бете [130]:

$$Q = 6,51 \cdot 10^{-20} \left(\frac{n_{об} b_{об}}{U E_{кр}^2} \right) \ln C_{об} U \quad (2.14)$$

где $n_{об}$ – число электронов на оболочке или подоболочке, $b_{об}$ и $C_{об}$ – константы для данной оболочки, $E_{кр}$ – энергия ионизации для оболочки (кэВ), U – перенапряжение определяемое как:

$$U = \frac{E}{E_{кр}} \quad (2.15)$$

где E – энергия электронного пучка. График зависимости сечения рассеяния от перенапряжения приведен на рис. 2-5. Применение более низкого ускоряющего напряжение приводит к значительному увеличению сечения рассеяния и увеличение чувствительности элементов с малой концентрацией.

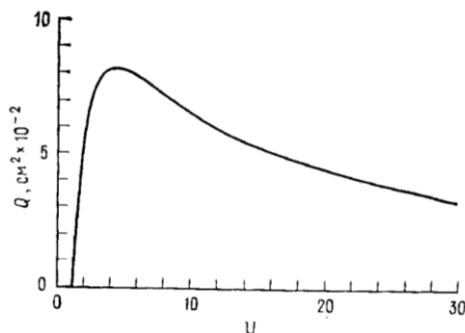


Рис. 2.5. График зависимости величины сечения ионизации для внутренней оболочки Q от перенапряжения U .

Для проведения количественного анализа энерго-дисперсионного спектра необходимо учитывать вклад различных факторов в интенсивность рентгеновского пика от элемента А:

$$I_A \propto \frac{C_A \omega_A \sigma_{AA} a_A t}{A_A} \quad (2.16)$$

где C_A – массовая доля элемента А

ω_A – выход флюоресценции К, L или М-линии

a_A – общая величина измеренной интенсивности К, L или М-линии

A_A – атомный вес элемента А

σ_A – сечение рассеяния для К, L или М-линии атома А в образце

t – толщина образца

В случае, когда толщина образца удовлетворяет критериям тонкой пленки и поглощением и рассеянием можно пренебречь, тогда мы можем использовать соотношение Клиф-Лорима для расчета относительной концентрации двух элементов:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.17)$$

$$C_A + C_B = 100\% \quad (2.18)$$

где C_A и C_B – концентрации элементов А и В, I_A и I_B – измеренные интенсивности пиков, а k_{AB} – фактор Клиф-Лорима, рассчитанный для стандартных образцов.

Более подробно принципы формирования характеристического рентгеновского излучения в результате взаимодействия электронного пучка с образцом и способы проведения качественного и количественного анализа ЭДС-спектров описаны в работах [57-59].

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Слоистые полимерные системы трудны для изучения стандартными методиками электронно-микроскопического анализа. Основная проблема заключается в плохой проводимости полимеров, из-за чего исследуемые материалы сильно заряжаются под пучком электронов. Поскольку большинство из них имеет высокое объемное удельное сопротивление $\cong 10^{15}-10^{20}$ Ом/см, то когда первичный электронный пучок попадает на образец, локализованные избыточные электроны не могут быть удалены, что приводит к накоплению отрицательного заряда на поверхности анализируемого полимера. Этот процесс может вызвать такие нежелательные артефакты в изображениях, как ненормальный контраст, искажение изображения и его сдвиг. Вследствие этого особое внимание должно быть направлено на оптимизацию условий анализа материала, позволяющих получить максимальное количество неискаженной структурной информации.

3.1. Накопление заряда на полимерном образце при облучении его электронами, генерируемыми в микроскопе при низких ускоряющих напряжениях

Рассмотрим формирование сигнала при РЭМ анализе полимерного образца при низких ускоряющих напряжениях (<5 кэВ). Разрешающая способность микроскопа определяется совокупностью таких факторов, как тип источника, качество электромагнитных линз, ускоряющее напряжение электронов и т.д. В частности, разрешающая способность РЭМ Versa 3D FEG при низких ускоряющих напряжениях достигает 1–2 нм, а Helios 600i FEG – 0.9-1 нм (лучшее разрешение прибора за счет более совершенной оптической системы микроскопа). Формирования контраста, в основном, зависит от топографии поверхности, химического состава объекта, кристаллографической ориентации элементов структуры.

Фактором, ограничивающим разрешение, является размер области генерации сигнала в образце. На Рис.3.1.а показано, что в области генерации формируются два основных типа сигнала – вторичные электроны (ВЭ) и обратно рассеянные электроны (ОРЭ).

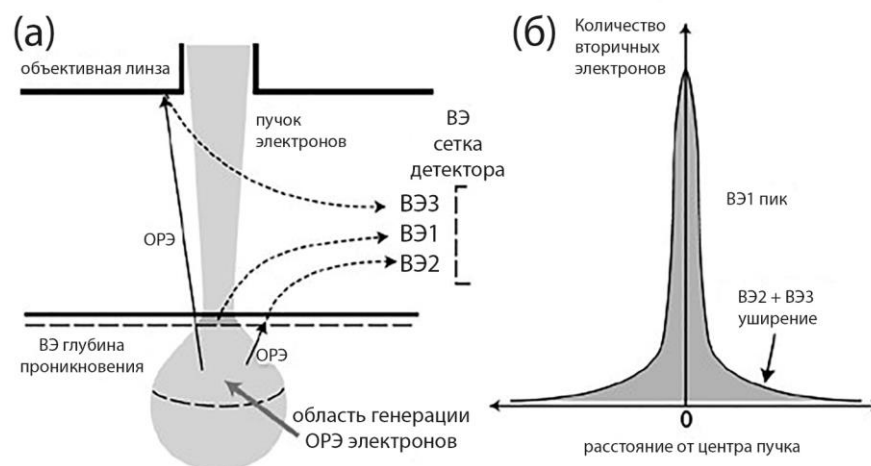


Рис.3.1. Схематическое изображений области генерации сигнала

Отраженные (обратно рассеянные) электроны выходят из глубины порядка половины глубины проникновения первичного пучка, и чем ниже ускоряющее напряжение первичного пучка, тем меньше ОРЭ детектируется. В частности, на один обратно рассеянный электрон приходится более 10 вторичных электронов [16]. Поскольку рассматривается использование только низкого ускоряющего напряжения (ниже 5 кэВ), вкладом ОРЭ можно пренебречь.

Так как энергия вторичных электронов (ВЭ1) не превышает 50 эВ (рис.3.2.), то глубина, с которой происходит рассеяние первичного пучка в плоскости изображения, в зависимости от напряжения первичного пучка составляет 1–50 нм (рис. 3.1.а). Первичный электрон может взаимодействовать с другими атомами в образце, в результате чего возникнет дополнительное вторичное излучение – ВЭ2. Также может происходить генерация вторичного электрона с поверхности колонны микроскопа – ВЭ3. Таким образом, в формировании изображения принимают участие: ВЭ1, ВЭ2 и ВЭ3 электроны.

На Рис.3.1.б графически показано, что из-за появления ВЭ2 и ВЭ3 электронов происходит уширение основного пика. Таким образом, при существенной величине сигнала от «паразитных» ВЭ2 и ВЭ3 электронов происходит размытие изображения. Уменьшение ускоряющего напряжения существенно уменьшает количество «паразитного» излучения [12].

Рассмотрим процесс взаимодействия ускоренных электронов с полимерным образцом с точки зрения накопления заряда на образце. Известно [12, 13], что общий заряд, скапливающийся на образце в РЭМ, можно оценить из следующего соотношения:

$$I_B = \delta I_B + \eta I_B + I_{SC} \quad (3.1)$$

где I_B – ток пучка, I_{SC} – ток на образце, текущий от или к образцу, η – количество излученных обратно рассеянных электронов на один падающий первичный электрон, δ – количество излученных вторичных электронов на один падающий первичный электрон.

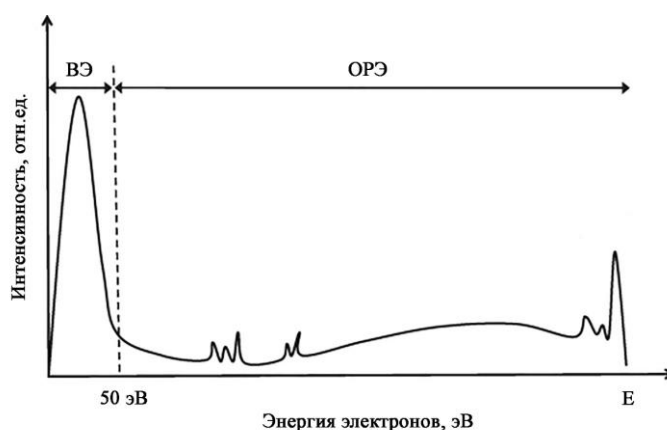


Рис. 3.2. Энергия ВЭ и ОРЭ электронов в РЭМ микроскопе

При облучении образца электронами с энергией выше 5 кВ в большинстве случаев

$$\delta + \eta < 1 \quad (3.2)$$

и на поверхности образца будет постепенно скапливаться заряд. Это не критично для проводящих образцов, так как избыточный ток будет уходить в заземляющую систему микроскопа. Для полимерных же материалов, которые в большинстве являются диэлектриками,

$$I_{SC} = 0 \quad (3.3)$$

и весь избыточный заряд будет оставаться на образце. Через некоторое время сформируется «зеркало», и падающие электроны будут просто отражаться от поверхности образца. Если использовать пониженное ускоряющее напряжение (менее 3

кэВ), то большее количество падающих электронов будет участвовать в генерации только ВЭ1 излучения, и тем самым заряд на образце не будет накапливаться.

При реализации описанного выше подхода к взаимодействию падающего пучка электронов с полимерными образцами важно во время эксперимента изолировать образец от заземляющей системы микроскопа. Это связано с тем, что в условиях низкого ускоряющего напряжения (менее 3 кэВ), часть заряда может «стекать» с образца в заземляющую систему микроскопа без генерации ВЭ1. Если же образец изолировать от микроскопа, то все падающие электроны будут участвовать в формировании сигнала.

Предложенный подход был реализован нами при электронно-микроскопическом анализе поверхности и поперечных сколов мембран на основе близких по химической структуре полимеров. На рис.3.3. приведены изображения поперечных сколов пленок ХАН/ПЭК/АГ, полученных при ускоряющем напряжении 1 кэВ, ток пучка 86 пА с использованием диэлектрического и проводящего скотчей.

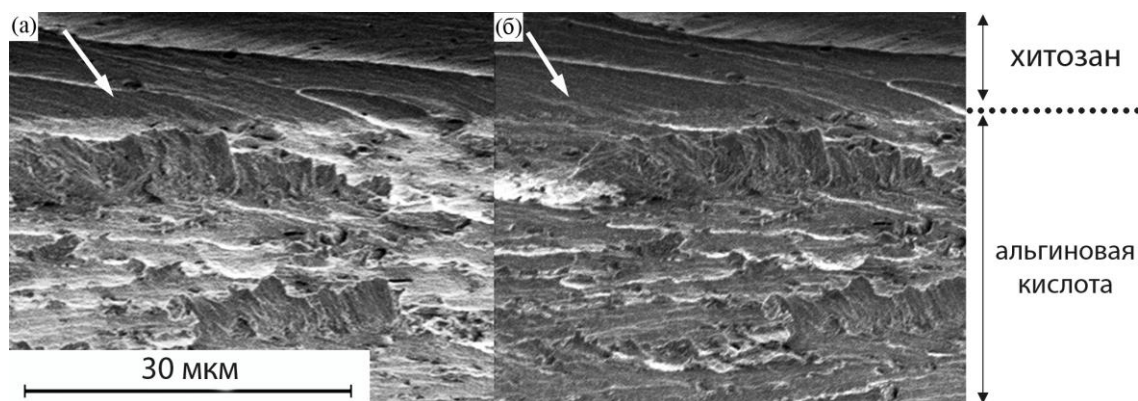


Рис.3.3. Сравнение двух РЭМ-изображений (ускоряющее напряжение 1 кэВ, ток пучка 86 пА) поперечного скола композитной пленки ХАН/ПЭК/АГ, полученных с использованием диэлектрического (а) и проводящего (б) скотчей. Стрелки указывают на границу раздела в композите

Как видно на РЭМ-изображении, показанном на Рис.3.3а, выбор оптимальных условий съемки и сохранение заряда на образце позволило значительно повысить контраст изображения поперечного скола модельной пленки и проявить межслоевую границу.

3.2. Расчет баланса заряда образца. Определение пороговых значений ускоряющих напряжений, при которых не происходит увеличения заряда анализируемых полимерных пленок.

Модель зависимости эмиссии вторичного излучения от ускоряющего напряжения была предложена в 1958 г. Деккером [27]. Согласно этой модели, можно рассчитать экспериментальные условия, при которых РЭМ изображения для конкретного образца будут получены при его положительном, отрицательном или нейтральном заряде.

Согласно формуле Деккера:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_m}\right) = 1.11 \left(\frac{E}{E_m}\right)^{-0.35} \left\{1 - \exp \left[-2.3 \left(\frac{E}{E_m}\right)^{1.35}\right]\right\} \quad (3.4)$$

где δ_m – максимальное количество излученных вторичных электронов на один падающий электрон при ускоряющем напряжении E_m .

На рис. 3.5 показан универсальный график зависимости эмиссии ВЭ от ускоряющего напряжения (Глава 2).

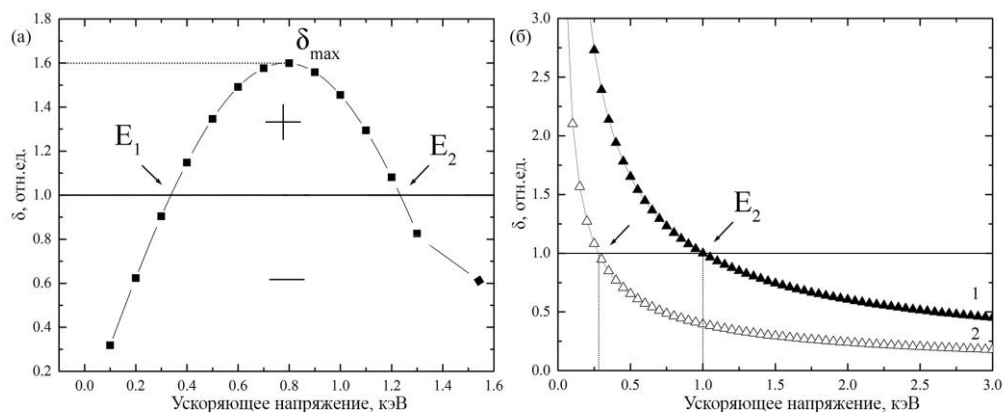


Рис.3.5. Графики зависимости выхода вторичного излучения от энергии падающего пучка: а – «универсальная» (усредненная) кривая для полимеров, б – расчет для хитозана (Δ) и альгиновой кислоты ($\blacktriangle$).

Точки пересечения графика E_1 и E_2 соответствуют областям, при которых заряд образца остается нейтральным. Если же образец композитный, и энергии E_1 E_2 у

каждого из компонентов разная, то будет наблюдаться следующий эффект – рис.3.4. Одна область образца будет заряжена отрицательно, а другая положительно. Тем самым будет формироваться увеличенный контраст различных полимеров на РЭМ изображении.

Так как E_1 чаще всего менее 200 эВ и в доступных растровых электронных микроскопах такое ускоряющее напряжение получить пока нельзя, можно использовать параметр E_2 , определив его эмпирическим путем.

$$\delta = \left[10.64 \left(\frac{VE}{MW} \right) - 3.15 \right]^{E^{-0.725}} \quad (3.5)$$

где VE и MW - количество валентных электронов и молекулярная масса одной мономерной единицы.

В Табл.3.1 представлены расчетные данные для хитозана и альгиновой кислоты, согласно их структурной формуле.

Таблица.3.1. Расчетные данные количества валентных электронов и молекулярной массы мономерной единицы для хитозана и альгиновой кислоты.

Название материала	Расчетные параметры		
	VE (отн.ед)	MW (отн.ед)	E_2 (эВ)
Хитозан	175	442	280
Альгиновая кислота	68	176	997

С использованием расчетных данных из табл. 1 и формулы (3.5) были построены графики зависимости вторичной эмиссии от ускоряющего напряжения (рис. 3.5. (б)). На графике показаны две точки пересечения E_2 для хитозана и альгиновой кислоты.

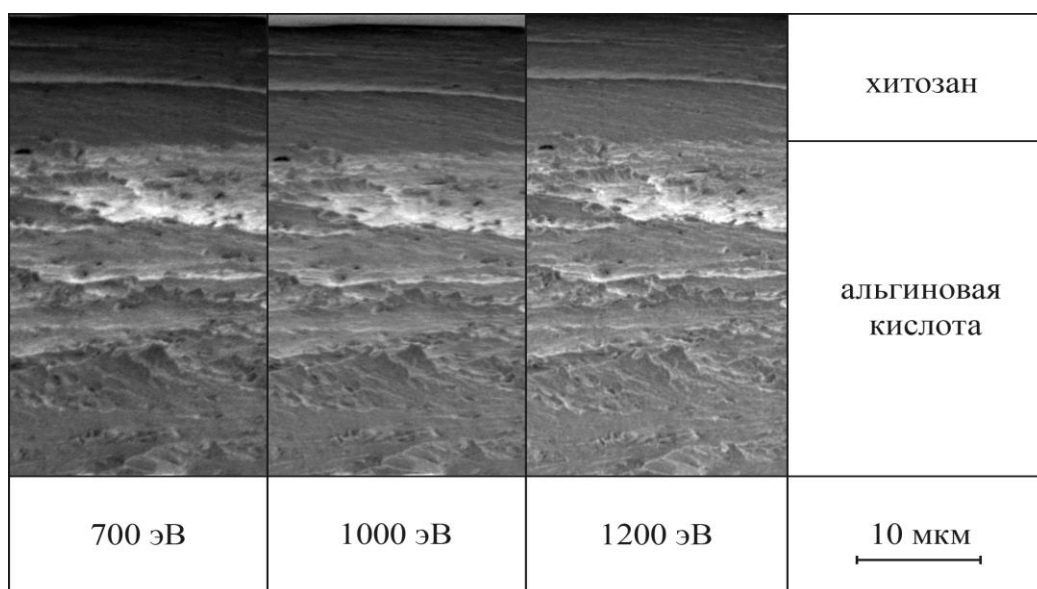


Рис.3.6. РЭМ-изображения границы раздела в композите ХАН/ПЭК/АГ, зарегистрированные при ускоряющих напряжениях 700, 1000 и 1200 эВ

Для композита ХАН/ПЭК/АГ невозможно выбрать такие условия съемки, когда образец был бы полностью нейтрально заряжен. Значение E_2 для хитозана всего 280 эВ, однако для альгиновой кислоты (и большинства других полимеров) значение E_2 примерно 1 кэВ. Если получать изображения в РЭМ при 1 кэВ для мультислойного композита ХАН/ПЭК/АГ, то хитозановая часть образца будет иметь отрицательный заряд, а альгиновая кислота - нейтральный. На Рис.3.6 экспериментально показано, как меняется контрастность на границе раздела поперечного скола ХАН/ПЭК/АГ в зависимости от ускоряющего напряжения.

Анализ полученных экспериментальных данных при разных ускоряющих напряжениях и оценив соотношения интенсивностей (в относительных единицах) вблизи границы раздела в многослойном образце позволил построить график (рис. 3.7.) распределения интенсивности сигнала перпендикулярно границе раздела.

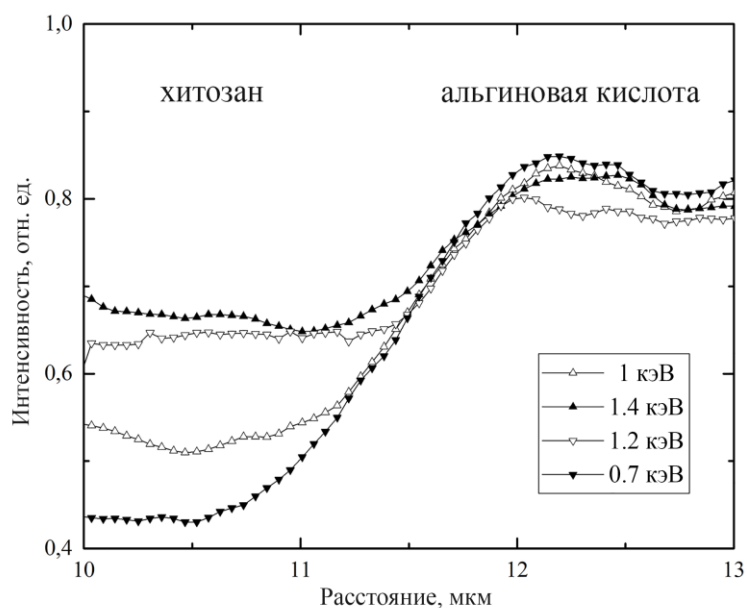


Рис.3.7. График распределения относительной интенсивности сигнала на РЭМ изображениях вблизи границы раздела в образце ХАН/ПЭК/АГ, в зависимости от ускоряющего напряжения.

На данном графике отчетливо видно, что в представленном интервале напряжений 1,2–0,7 кэВ интенсивность, соответствующая слою АГ, практически не меняется (условия эксперимента соответствуют нейтральному или положительному заряду на его поверхности). Изменения, наблюдаемые для слоя ХАН, могут быть связаны с его отрицательным зарядом. Наблюдаемый размытый пик на кривых интенсивности в области границы раздела разноименно заряженных полимеров ХАН и АГ (шириной ≤ 1 мкм) очевидно визуализирует ПЭК-слой, свидетельствуя об изменении в этой области состава и перестройке структуры.

Реализация такого подхода к выбору ускоряющего напряжения позволяет управлять взаимным контрастом полимерных слоев, выявлять межслоевую границу и ее характерные особенности.

3.3. Подходы к идентификации границы раздела в мультислойной полимерной пленке

Методика усиления контраста полимерных слоев для идентификации границ раздела схожих по контрасту материалов может быть дополнена достаточно известным методом теории распознавания информации – методом бинаризации полутоновых

изображения. Это позволяет уточнять положение межслоевой границы по поиску мотива морфологии поверхности. Зная область контакта полимерных слоев, можно прецизионно получать профиль распределения элементов в приграничных к межслоевой линии области.

Алгоритмы адаптивной бинаризации изображения базируются на использовании локальной гистограммы изображения (рис.3.8.) [52]. Пороговая сегментация основана на приближении гистограммы изображения к некоторой кривой с использованием весовых сумм двух вероятностей интенсивности с нормальным распределением. Тогда порог — это набор ближайших уровней яркости, соответствующих минимуму вероятности между максимумами двух нормальных распределений.

Для определения оптимального порога бинаризации предложено большое количество различных подходов. В для данной работы был выбран метод бинаризации по Otsu [53].

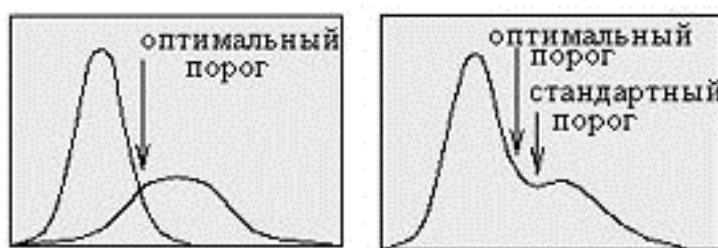


Рис.3.8. Выбор критерия бинаризации изображения

Фрагменты областей, полученных РЭМ изображений переводились в монохромные. На Рис.3.9 представлен пример совмещение изображения и бинаризованного фрагмента.

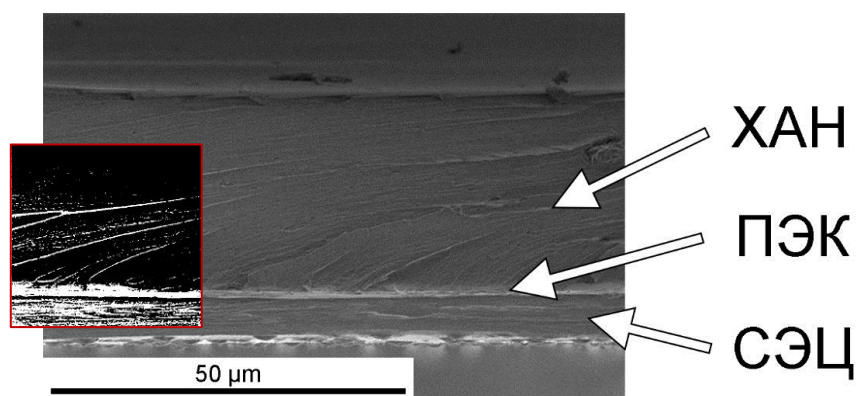


Рис.3.9. РЭМ-изображение поперечного скола и его бинаризация, определение мотива микроструктуры поперечного среза пленки ХАН-ПЭК-СЭЦ.

Области, которые подвергались частично бинаризации, выбирались исходя из морфологических особенностей поперечного скола пленки. На Рис.3.10 приведены характерные области границ раздела хитозан/гиалуроновая кислота, имеющие тонкий ПЭК слой. Удалось выделить области границы раздела и дать оценки их дефектности.

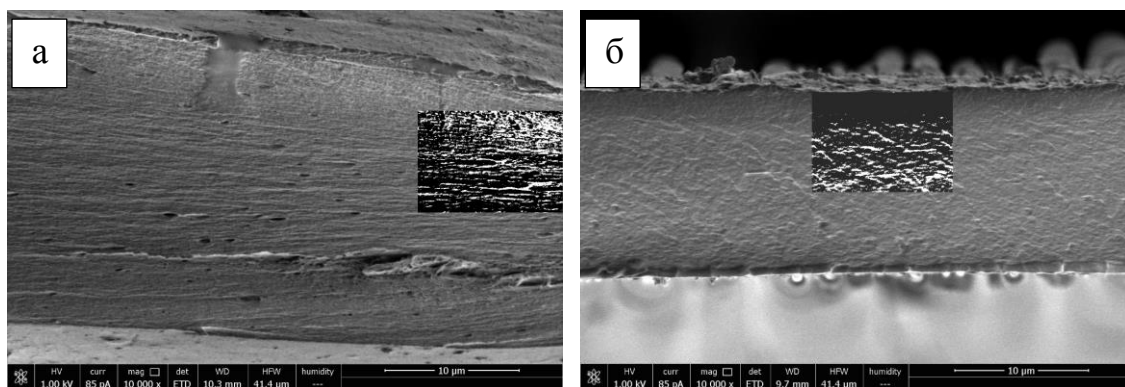


Рис.3.10. РЭМ-изображения поперечных сколов модельных пленок ХАН/ГУН и бинаризованные фрагменты изображений (вставки)

Стоит отметить, что использование данного метода существенно улучшает контраст на границе раздела двух полимеров, но не дает однозначной характеристики образца. Только использование комплексного подхода позволяет однозначно провести характеризацию поперечных сколов мультислойных полимерных пленок.

3.4. Оценка погрешности определения толщины полимерного слоя анализируемых полимеров методом ЭДРМА

Для проведения анализа распределения элементов в полимерном образце необходимо определить его условия и погрешность определения элемента.

Современный растровый электронный микроскоп оснащен специальными детекторами рентгеновского излучения, которое генерируется при взаимодействии зонда с веществом. При взаимодействии высокоэнергетичных электронов с электронной оболочкой атома может произойти «выбивание» электрона с внутренней орбитали за счет неупругого рассеяния. При этом генерируется характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется. Однако данный процесс (и соответственно регистрация излучения от конкретного элемента) возможен только при

определенной энергии первичного пучка. Выше было отмечено, что при большой энергии первичного пучка происходит накопление заряда на образце, и становится невозможен корректный анализ элементного состава полимерного материала.

В разделе 3.2. для полимерной композиции ХАН/ПЭК/АГ было показано, что расчетное ускоряющее напряжение для слоя ХАН, при котором заряд поверхности будет нейтральным ≈ 1 кэВ. На Рис.3.11 показаны характерные РЭМ изображения поперечного скола пленки ХАН/ПЭК/СЭЦ, полученные при ускоряющих напряжениях 1 и 3 кэВ.

На рис.3.11. (б) можно видеть, что РЭМ-изображение при 3 кэВ искажается за счет накопления заряда на поверхности.

Для решения задачи одновременного исследования морфологии и элементного состава, необходимо использовать ускоряющее напряжение, позволяющее возбудить рентгеновское излучение искомого элемента [26] и не увеличить заряд на образце. Для минимизации эффекта накопления заряда был предложен и реализован метод локального снятия заряда.

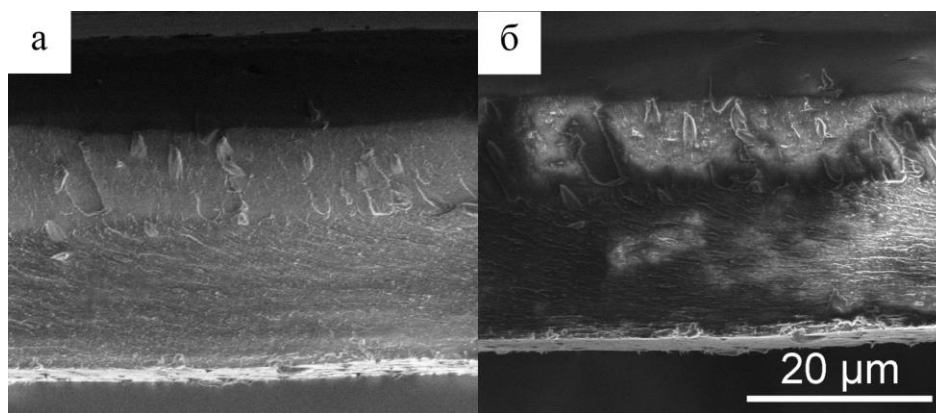


Рис.3.11 РЭМ-изображения поперечного среза полимерного композита ХАН/ПЭК/СЭЦ при ускоряющих напряжениях 1 кэВ (а) и 3 кэВ (б).

Суть данного метода заключается в использовании микроманипулятора, имеющего возможность зануления потенциала и подведения его непосредственно к поверхности образца в области эксперимента (Рис.3.12). На рисунке представлено РЭМ-изображение поперечного скола композита и подведенного к его поверхности микроманипулятора в область границы раздела слоев ХАН и СЭЦ.

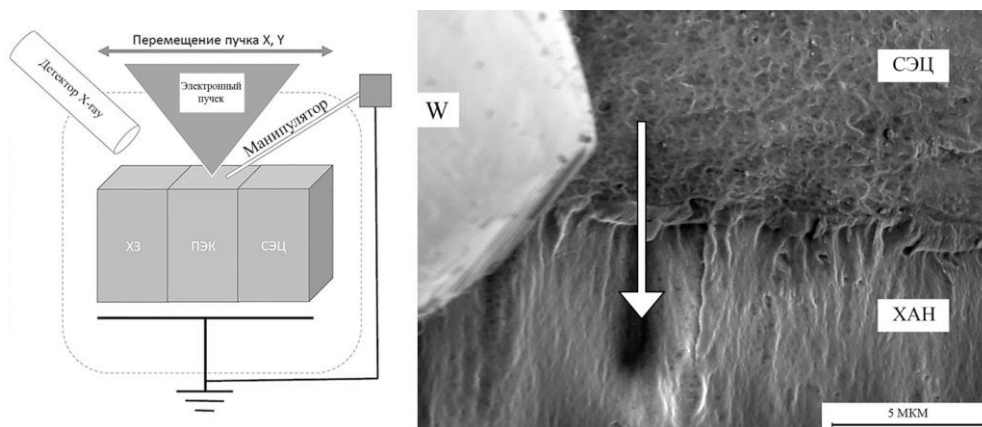


Рис.3.12. Схема эксперимента для локального снятия заряда с образца во время получения спектров элементного анализа (слева) и РЭМ- изображение поперечного скола образца в области границы между слоями ХАН и СЭЦ и изображение введенного W-микроманипулятора для снятия заряда (справа).

Изучаемая в данной работе полимерная мультислойная система состоит из классического набора элементов, присущих полимерам: С, О, Н, N и S. Как уже говорилось ранее, различие в элементном составе молекулярных цепей исследуемой пары ХАН и СЭЦ состоит в том, что в цепях ХАН присутствуют атомы азота, а в СЭЦ атомы серы (Рис.3.13).

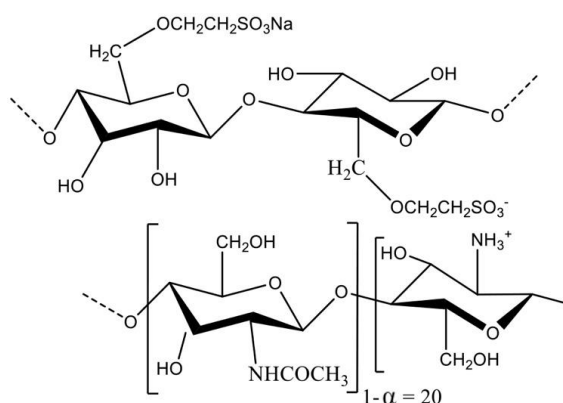


Рис. 3.13. Различие в элементном составе хитозана и сульфэтилцеллюлозы

В процессе формирования данного композита, возможно формирование интерфейсного слоя между двумя полимерами – полиэлектролитного слоя, в элементном составе которого должны присутствовать атомы как от ХАН, так и от СЭЦ, и в этом случае метод ЭДРМА может позволить идентифицировать переходный слой по изменению концентрации элементов N и S на границе двух полимеров.

Для возбуждения края поглощения серы необходимо использовать ускоряющее напряжение не менее 2.308 кВ – S ($K\alpha_1$) (края поглощения всех остальных элементов образца находятся в диапазоне до 1 кВ) [12]. В связи с этим для исследования изменения концентрации серы и азота в направлении перпендикулярном слоям композита следовало выбрать значение ускоряющего напряжения в 3 кВ.

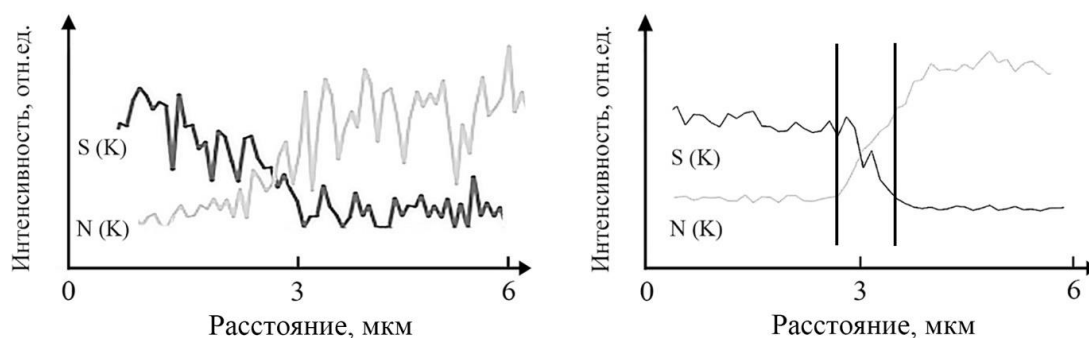


Рис.3.14. Графики зависимости интенсивности сигнала характеристического рентгеновского излучения от серы (черная линия) и азота (серая линия) перпендикулярно границе раздела слоев ХЗ и СЭЦ: без использования микроманипулятора (а) и со снятием заряда (б).

На Рис.3.14. приведены графики распределения интенсивности сигнала от двух элементов вдоль линии, обозначенной на рис. 3.12 белой стрелкой: серы (S) и азота (N). Сигналы регистрировались энергодисперсионной приставкой (EDX). Необходимое соотношение сигнал/шум достигалось оптимизацией двух основных параметров: тока пучка и времени нахождения пучка электронов в точке. На полученном распределении элементов можно выделить область ПЭК слоя (область, где присутствуют и азот и сера) и оценить его толщину. Размеры области ПЭК, полученные для конкретных пленок, будут описаны ниже.

Проведем оценку размера области генерации характеристического излучения и, таким образом, оценку погрешности определения толщины полимерного слоя по профилю распределения элементов.

Для оценки достоверности полученных значений процесс генерации рентгеновского излучения для изучаемой полимерной системы был промоделирован по методу Монте-Карло, часто используемому для построения моделей процессов взаимодействия электронного пучка с образцом [28].

Для определения расстояния взаимодействия электронов с веществом необходимо рассчитать среднюю длину пробега:

$$\lambda = \frac{A}{N_A \rho \sigma} \quad (3.6)$$

где A - атомный вес, г/моль; ρ - плотность, г/см³; N_A - число Авогадро, моль⁻¹. Величина сечения рассеяния σ на угол φ , входящая в (1), определяется исходя из величин Z – порядкового номера вещества в таблице Менделеева и E - энергии, кэВ по модели Резерфорда:

$$\sigma = 1,62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \text{ctg} \left(\frac{\varphi}{2} \right) \quad (3.7)$$

Получаем расстояние между столкновениями в каждом конкретном случае используя формулу:

$$ds_i = -\lambda \times \ln(\gamma) \quad (3.8)$$

где γ случайная величина в диапазоне (0, 1), имеющая нормальное распределение вероятности. После каждого взаимодействия происходит расчет нового сечения упругого взаимодействия, и остаточной энергии электрона по формуле:

$$E_i = E_{i-1} - dE \quad (3.9)$$

где dE - изменение энергии электрона в ходе одного взаимодействия, которая определяется исходя из модели непрерывного замедления по формуле Бете:

$$\frac{dE}{ds} = -7,85 \times 10^4 \frac{Z\rho}{AE} \ln\left(\frac{1,166E}{J}\right) \quad (3.10)$$

,где J - средний потенциал ионизации за который примем среднюю потерю энергии на взаимодействие при учете всех возможных процессов потери энергии, эВ:

$$J = 9,76 \times Z + 58,5 \times Z^{-0.19} \quad (3.11)$$

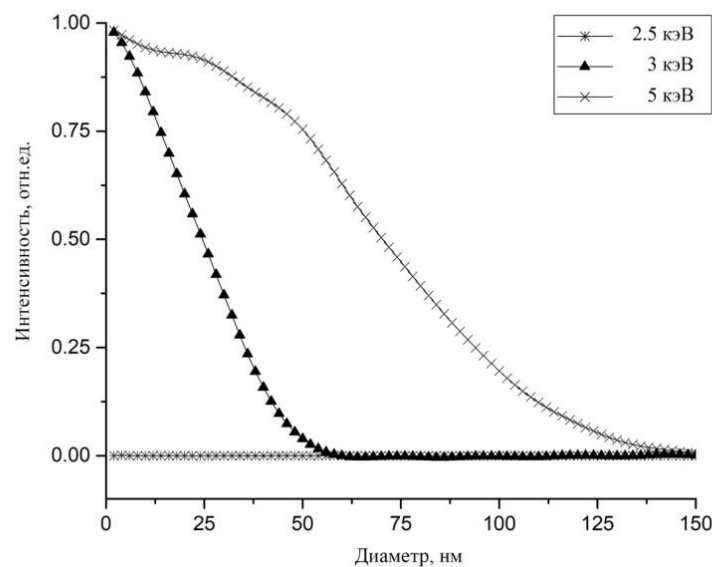


Рис. 3.15. Моделирование размера области генерации рентгеновского излучения для пленки СЭЦ в зависимости от ускоряющего напряжения.

На рис 3.15. представлен результат моделирования взаимодействия электронного излучения с поверхностью пленки сульфэтилцеллюлозы при используемых ускоряющих напряжениях. Отчетливо видно, что выбранное значение ускоряющего напряжения 3 кэВ является минимально возможным для регистрации сигнала от серы (S). Для ускоряющего напряжения глубина проникновения электронов внутрь образца равна диаметру груши проникновения [26], однако интенсивность излучаемого сигнала резко падает (рис 3.16.) в зависимости от глубины проникновения электронов. Таким

образом показано, что эффективный диаметр пучка при моделировании в 50 % интенсивности: для 3 кэВ – 25 нм, 5 кэВ – 70 нм, для 2.5 кэВ – сигнала нет.

Данными методами было подтверждено, что погрешность использованного подхода в позиционировании положения пучка в конкретной точке образца для исследуемых пленок при ускоряющем напряжении 3 кэВ составляет 25 нм, это же и является основным преимуществом использования низкого ускоряющего напряжения для качественного изучения элементного анализа.

3.5. Криогенная растровая и просвечивающая электронная микроскопия

Подготовка полимерного композитного образца для исследования его в ПЭМ микроскопе до недавнего времени была возможна только методом микротомирования (с помощью алмазного диска нарезаются очень тонкие срезы, которые уже можно «просветить» в ПЭМ микроскопе). С развитием технологии двулучевой растровой микроскопии были неоднократные попытки пробоподготовки полимерного образца в РЭМ микроскопе с помощью ионов галлия. Однако высокая энергия пучка не позволяла подготовить ламель, не повредив (аморфизовав) полимерный образец. В нашей работе была применена технология приготовления ФИБ образца при предварительном его замораживании – CRYO FIB. На рис. 3.16 представлена схема данного эксперимента.



Рис. 3.16. Схема эксперимента подготовки образца методом двулучевой криогенной РЭМ.

Уникальностью данного метода заключается в возможности охладить образец внутри микроскопа, выбрать область эксперимента и подготовить образец. На рис. 3.17 показаны РЭМ изображения процесса подготовки образца. В процессе заморозки температура полимерного композита опускается ниже температуры стеклования полимера, что позволяет уменьшить область взаимодействия ионов галлия с образцом и тем самым существенно уменьшить область аморфизации. Также отличительной особенностью данного метода является возможность быстрой подготовки образца для ПЭМ экспериментов, так как не требуется заливать его в эпоксидные смолы, контрастировать и микротомировать.

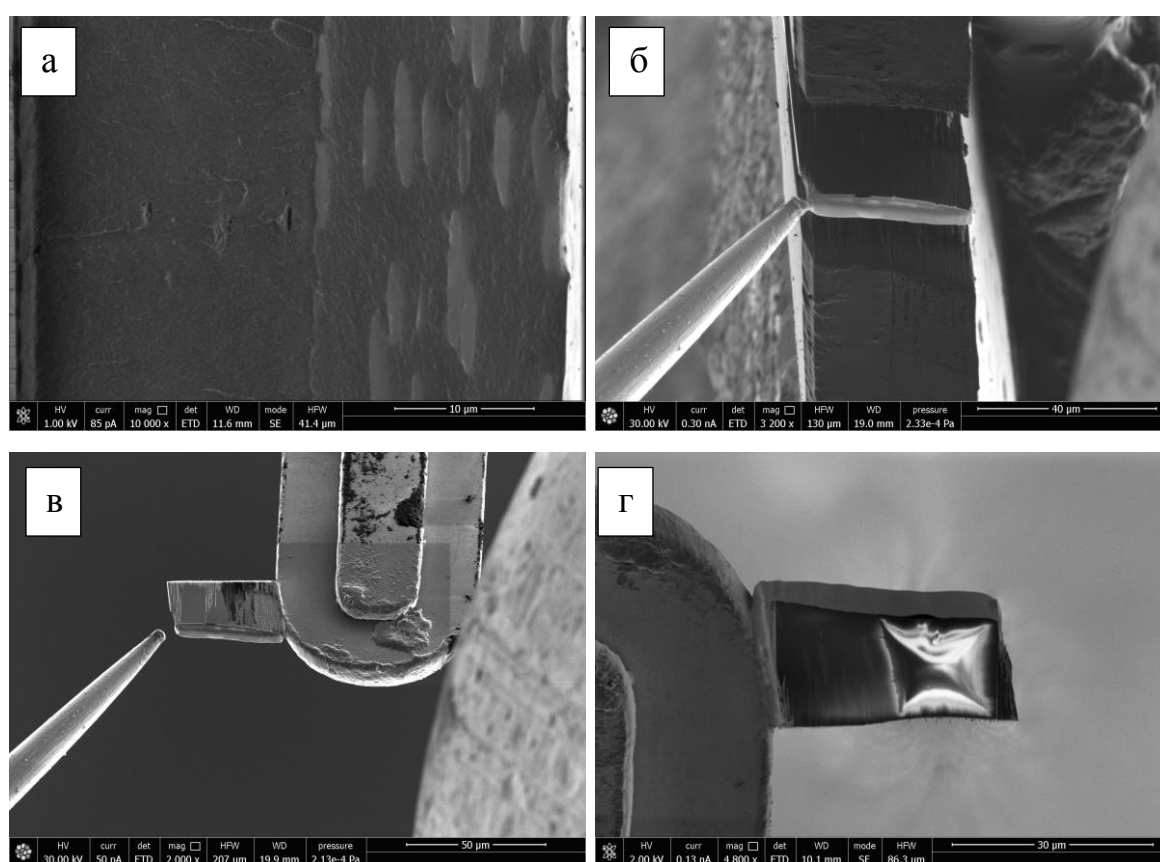


Рис. 3.17. РЭМ изображения процесса приготовления среза.

В литературе практически не встречаются работы по использованию данного метода, так как существует крайне мало криогенных дуолучевых микроскопов. Однако простота данного метода, а также «защищённость» образца позволяет говорить о высокой перспективности используемого метода криогенной дуолучевой микроскопии, особенно для полимерных образцов.

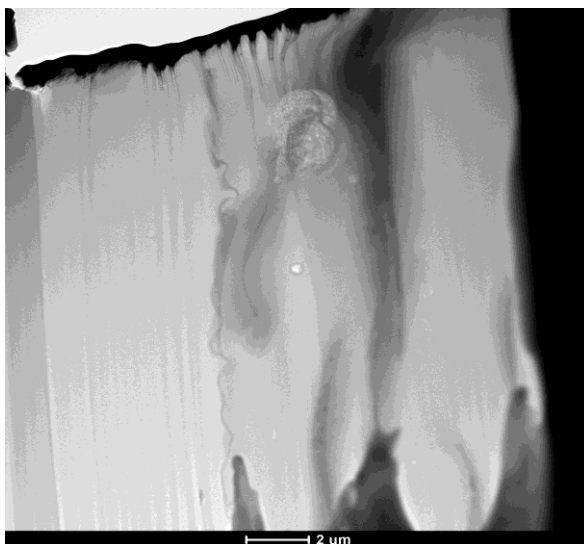


Рис. 3.18. ПЭМ изображение модельной пленки ХАН-СЭЦ, приготовленной с использованием CRYO-FIB

Методом CRYO-FIB были подготовлены образцы для анализа профиля распределения элементов в пленках ХАН-ПЭК-СЭЦ. Толщина полученных срезов составила 60-80 нм. ПЭМ-изображение модельной пленки композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ приведено на Рис.3.18.

3.6. Краткие выводы к Главе 3

- Показано, что при исследовании многослойных полимерных систем методом низкоускоряющей растровой электронной микроскопии важным этапом работы является предварительный расчет зависимости выхода вторичного излучения от энергии падающих электронов.

- Применение микроманипулятора для локального снятия заряда существенно улучшает четкость изображения поверхности диэлектрического образца при больших токах и позволяет отслеживать положение пучка электронов на образце при проведении элементного анализа. Реализация такого подхода позволяет управлять взаимным контрастом полимерных слоев, выявлять межслоевую границу и ее характерные особенности.

- Показано, что погрешность использованного подхода в позиционировании положения пучка в конкретной точке образца полимерной пленки при ускоряющем напряжении 3 кэВ составляет 25 нм.

- Использование метода фокусированного ионного пучка позволяет формировать тонкие полимерные ламели, которые необходимы для изучения полимерных композитов в просвечивающем электронном микроскопе.

ГЛАВА 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

В данной главе приведены результаты комплексного анализа структуры модельных мультислойных полимерных пленок, на основе которых разработаны модели первапорационных мембран с высокой селективностью разделения водно-спиртовых растворов. В состав таких мембран входят полиэлектролитные комплексы хитозана с рядом природных полисахаридов близкой химической структуры - гиалуроновой кислотой, альгиновой кислотой, каррагинаном и сульфэтилцеллюлозой, которые являются полианионами.

Эффективность работы первапорационной мембраны на основе полиэлектролитного комплекса определяется такими физико-химическими параметрами как селективность, величина потока разделяемой смеси через мембрану, механическая прочность и устойчивость к высоким температурам. Эти параметры, в свою очередь, определяются способом формирования слоев, соотношением полиионных компонентов, плотностью зарядов на поверхности участвующего в комплексообразовании полимера, параметрами окружающей среды. Анализ влияния условий формирования и состава на структуру мембран проведен методами сканирующей электронной микроскопии в условиях, разработанных для исследуемых полимеров (Глава 3), рентгенофазового анализа и энерго-дисперсионного микроанализа.

4.1. Химическая структура полимеров для формирования модельных мультислойных пленок

Хитозан (ХАН) представляет собой линейный полимер, макромолекулы которого состоят из β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-глюкозаминных и N-ацетил-D-глюкозаминных звеньев. По молекулярному строению хитозан близок к целлюлозе, но, в отличие от нее, содержит в качестве заместителя у C₂ не гидроксильную (–OH), а амино- (более 50% остатков глюкозамина) или ацетамидную (–NHCOCH₃) группы (рис.4.1)

Молекула *гиалуроновой кислоты* (ГУН) содержит чередующиеся остатки D-глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, связанные гликозидными связями 1 $\rightarrow$ 3 и 1 $\rightarrow$ 4. Молекула ГУН образует левую одиночную спираль с четырьмя

дисахаридными остатками на один виток, ее структура стабилизирована водородными связями, образующимися между цепочками. В волокне ГУН соседние спирали связаны между собой солевыми мостиками и водородными связями.

Молекула *сульфоэтилцеллюлозы* представляет собой линейный полимер из остатков D-глюкозы. Соединение фрагментов глюкозы обеспечивается $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью. *Каррагинан* также является высокомолекулярным полисахаридом, составленным из субъединиц галактозы и 3,6-ангидрогалактозы (3,6-AG) и соединенных гликозидными связями. *Альгиновая кислота* - полимер, образованный остатками маннуроновой и гулурановой) кислот.

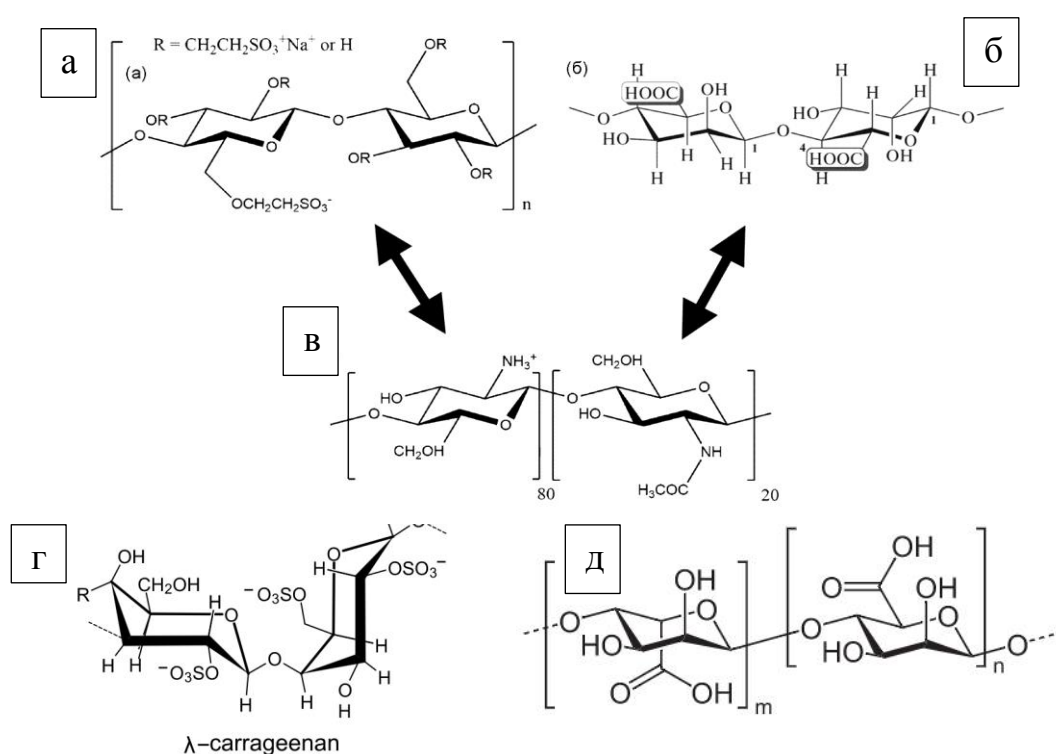


Рис.4.1. Химические формулы полимеров для формирования модельных мембран: а- сульфэтилцеллюлоза (СЭЦ), б - гиалуроновая кислота (ГУН), в – хитозан (ХАН), г - каррагинан и д - альгиновая кислота.

4.2.Микроструктура однокомпонентных пленок хитозана, гиалуроновой кислоты и сульфэтилцеллюлозы

В отличие от рентгеновского анализа, позволяющего получать суммарную информацию о фазовом составе мембраны, применение электронной микроскопии дает

возможность изучать локальную микроструктуру полимерных пленок, выявлять их характерные структурные особенности и анализировать взаимосвязь структуры мембраны и ее пермеационных характеристик. Как описывалось в Главе 3, применение низковольтной микроскопии (с ускоряющим напряжением ниже 5 кВ) и формирование необходимого баланса заряда на полимерном образце позволило получить РЭМ-изображения высокого контраста.

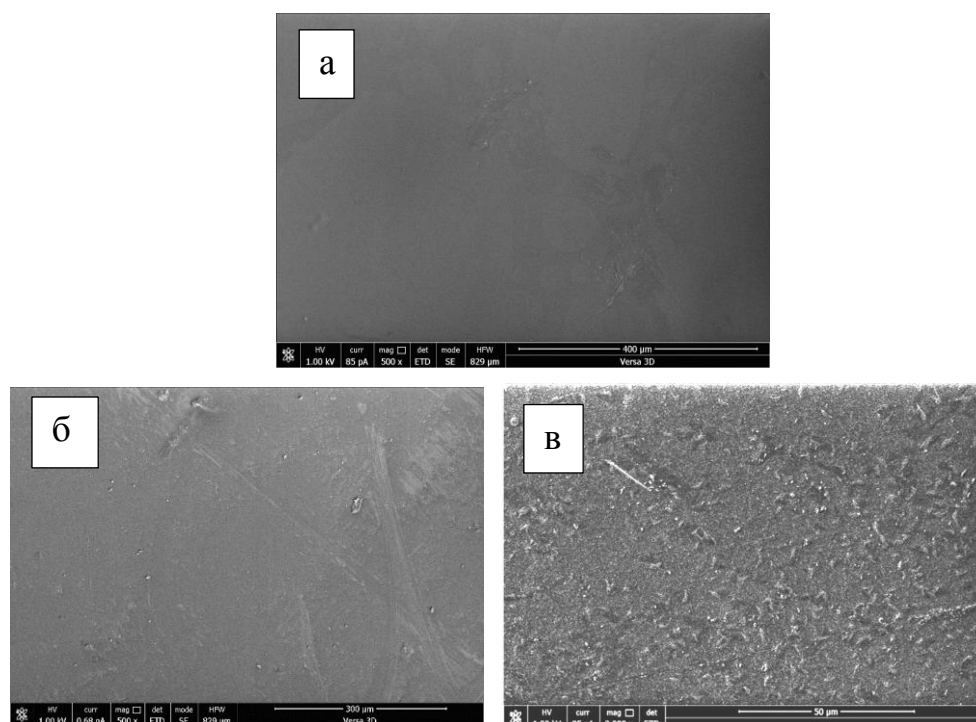


Рис. 4.2. РЭМ-изображения поверхности пленки: а - ХАН, б – СЭЦ и в – ГУН.

На рис.4.2 приведены типичные РЭМ-изображения однокомпонентных пленок хитозана (а), сульфэтилцеллюлозы (б) и гиалуроновой кислоты (в). Пленки формировались методом полива при комнатной температуре. РЭМ-изображения поверхности показали, что пленки хитозана (Рис.4.2а) и сульфэтилцеллюлозы (Рис.4.2б), полученные методом полива, являются гладкими и бездефектными, в противоположность им, пленки гиалуроновой кислоты (Рис.4.2в) являются рыхлыми, наблюдаются выраженные неоднородности. Пленки устойчивы при хранении их на воздухе, морфология пленок не менялась при повторном анализе.

На рис. 4.3. приведено изображение поперечного среза однокомпонентной пленки хитозана.

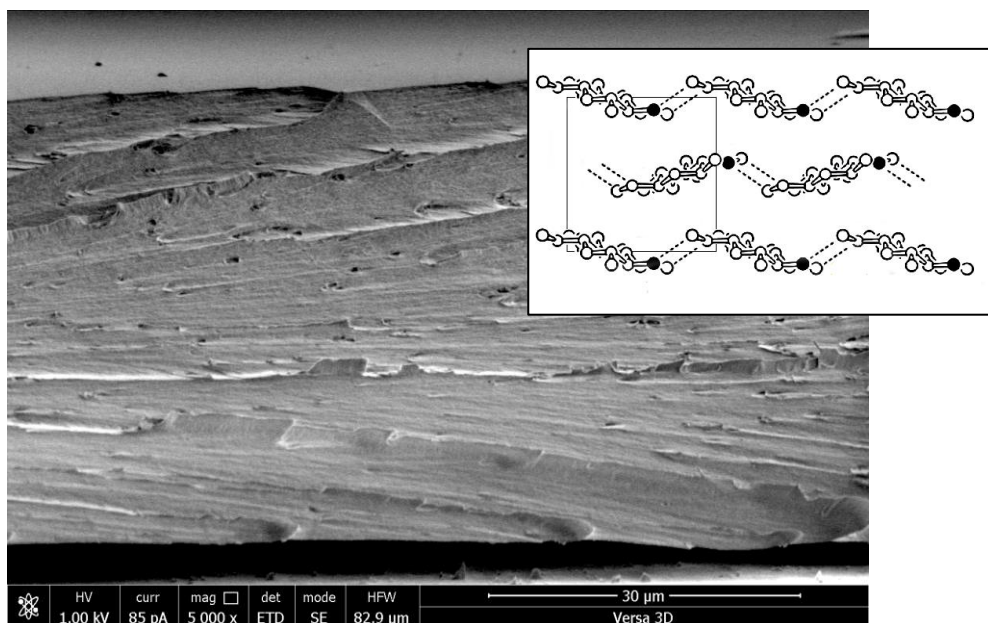


Рис. 4.3. РЭМ изображение поперечного скола пленки ХАН

Отчетливо наблюдается слоистый мотив, определяемый тем, что в пленках, получаемых методом полива, укладка хитозана представляет из себя длинные цепочки полимера, лежащие друг на друге (Глава 1). Принцип укладки слоев показан на вкладке.

4.3.Элементный состав полиэлектролитного комплекса в составе модельных пленок по данным энерго-дисперсионного анализа

В процессе послойного формирования композитных пленок из полимеров с разнозаряженными ионогенными группами образуется промежуточный слой – полиэлектролитного комплекса. На Рис.4.4 показана схема комплексообразования хитозана и гиалуроновой кислоты.

В структуре ХАН на одно пиранозное кольцо приходится одна аминогруппа, обладающая свойствами слабого основания, а в структуре гиалуроновой кислоты на два пиранозных кольца приходится одна карбоксильная группа со свойствами слабой кислоты. Благодаря такому химическому строению хитозан и гиалуроновая кислота при контакте формируют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) за счет электростатического взаимодействия анионо- и катиногенных групп макромолекул. По этому же принципу формируется ПЭК между хитозаном и сульфэтилцеллюлозой.

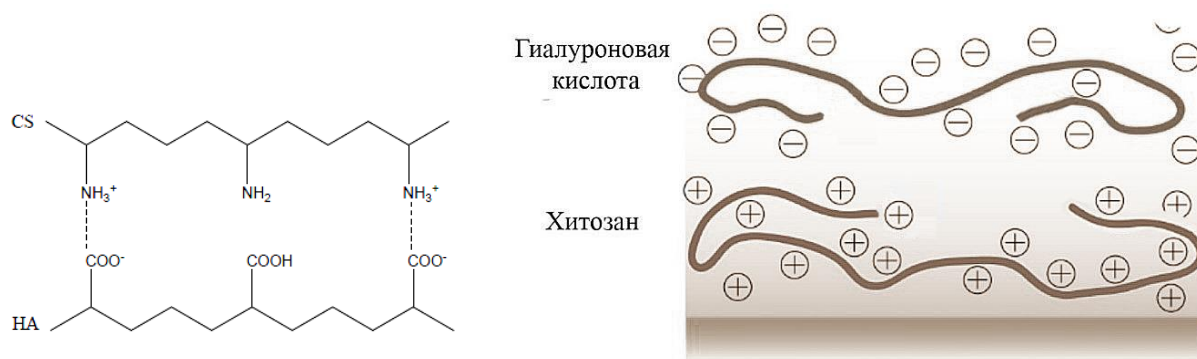


Рис.4.4. Схема комплексообразования полиэлектrolитного комплекса.

Как правило, при образовании комплексов хитозана с солевой и с кислотной формами гиалуроновой кислоты формируется ПЭК состава близкого к 1:1. Особенностью взаимодействия полиэлектrolитов является кооперативный характер связей, возникающих между электростатически комплементарными анионными и катионными макромолекулами, участвующими в комплексообразовании. Такой тип связи придает высокую стабильность ПЭК в широких диапазонах pH.

При исследовании структуры мультислойных мембран на основе полиэлектrolитных комплексов особый интерес представляет возможность изучения самой области ПЭК, поскольку селективность мембраны связана непосредственно с ней, и контроль микроструктуры области ПЭК при отработке процесса формирования мембраны позволяет получить данные для оптимизации этого процесса.

ПЛЕНКИ ГУН–ПЭК–ХАН ПЛЕНКИ СЭЦ–ПЭК–ХАН

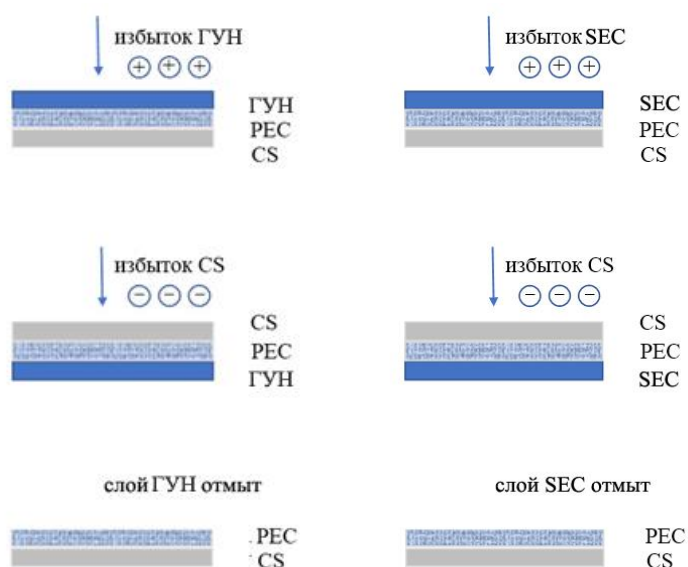


Рис. 4.5. Схема расположения полимерных слоев в модельных пленках

Доказательством формирования ПЭК в пленке является подтверждение присутствия в слое ПЭК элементов полианиона, связавшихся с хитозаном в процессе комплексообразования. Для этого слой полианиона (СЭЦ или ГУН) отмывался от мультислойной пленки. Элементный состав пленок СЭЦ–ПЭК–ХАН и ГУН–ПЭК–ХАН до и после отмывки слоя определялся методом ЭДС. На Рис.4.5 показано расположение полимерных слоев в модельных пленках до и после отмывки водорастворимых слоев.

Результаты энерго-дисперсионного анализа, проведенного для модельных пленок на основе композиции ХАН-ПЭК-ГУН показали отсутствие каких-либо заметных изменений в элементном составе пленки до и после отмывки. В пленках до отмывки регистрируется сигнал от слоя полианиона (ГУН), после отмывки – от слоя ПЭК-ХАН. Элементный состав ГУН и ХАН практически одинаковый (за исключением присутствия атомов азота в ХАН), этим можно объяснить невозможность детектировать присутствие ПЭК для пленок ГУН–ПЭК–ХАН методом ЭДС от отмытого слоя.

Однако анализ модельных пленок композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ показал возможность детектирования комплексообразования в составе мультислойной пленки методом ЭДС. В Таблице 4.1. приведены данные ЭДС анализа пленок СЭЦ–ПЭК–ХАН до и после отмывки водорастворимого слоя СЭЦ.

Таблица 4.1. Элементный состав поверхностей пленки СЭЦ–ПЭК–ХАН до и после обработки водой.

Атом	Со стороны СЭЦ _{сз=80}				Атом	Со стороны ХЗ			
	Исходный		Отмытый			Исходный		Отмытый	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %		Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
C	28	40	62	70	C	61	67	65	70
O	36	38	27	22	O	31	25	27	22
N	0	0	7.5	7	N	6.8	6.3	8	7.2
S	21	11	0.84	0.34	S	0	0	0	0
Na	14	11	0	0					

На поверхности ХАН в области взаимодействия этих двух полимеров детектируется присутствие серы (до 1%), входящей в состав СЭЦ. Одновременно с этим детектируется присутствие азота (7%), входящего в состав хитозана. Таким образом, в отмытой пленке со стороны ПЭК детектируются элементы обоих полиионов. Поскольку отмывка мембраны проводилась в условиях, при которых сульфэтилцеллюлоза

полностью водорастворима, можно сделать вывод о связывании полимеров с образованием ПЭК.

4.4. Электронно-микроскопический анализ модельных пленок на основе хитозана (ХАН) с различными полианионами

Для понимания роли полиэлектролитного комплекса в составе мембран в первапорационном процессе необходимо получение максимально детальной информации о структуре области ПЭК и прилежащих к ней полимерных слоев, влияния самого процесса первапарации на структурные характеристики мембраны, оценке фазового состава мембраны.

Для этого были получены и исследованы:

- модельные пленки хитозана с различными полианионами, содержащими карбоксильные группы в качестве ионогенных групп: альгиновой, карагииновой и гиалуроновой кислотами для получения информации о влиянии химической структуры полианиона на структурные особенности модельных пленок
- модельные пленки хитозана с сульфэтилцеллюлозой с различной степенью замещения ионогенных групп для выявления связи структурных особенностей модельных пленок с характером комплексообразования в них.
- пленки до и после первапарации.

Для идентификации слоя ПЭК был применен подход, заключающийся в отмывке водорастворимого слоя мультикомпонентной пленки с предварительным нагревом до 100°C, переводящим хитозан из водной фазы в безводную без кристаллизации (хитозан кристаллизуется выше 180°C). После это изучалась морфология модифицированной поверхности пленки.

Среди полианионов, содержащих карбоксильные группы, подходящими для образования ПЭК с хитозаном в пленках, наиболее перспективными являются альгиновая и гиалуроновая кислоты.

Изображения поверхности и поперечных сколов пленок, полученных для композиции хитозана с альгиновой кислотой (АЛГ) и карагинаном (КАР), приведены на Рис.4.6. Формируются сплошные пленки с достаточно однородной микроструктурой поверхности (Рис.4.6 а-в). Такие пленки могут быть перспективны для их использования

при создании модельных мембран, однако недостаточная воспроизводимость структуры их поперечных сколов (Рис.4.6 б-г) требует дополнительных исследований и подбора условий получения пленок с бездефектным полиэлектrolитным комплексом.

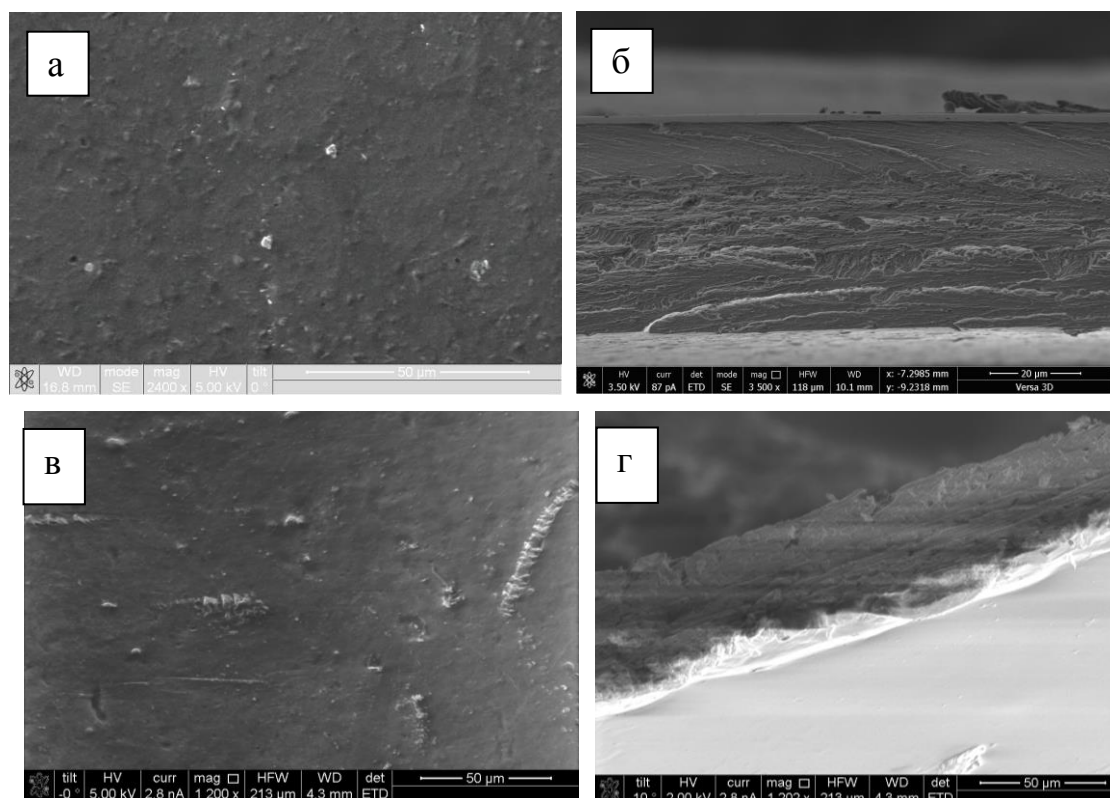


Рис.4.6. РЭМ изображения поверхности пленки ХАН/АЛГ (а); поперечного скола ХАН/АЛГ (б), поверхности пленки ХАН/КАР (в); поперечного скола ХАН/КАР (г)

Для первого этапа исследования модельных пленок хитозана с кислотами, пленки с гиалуроновой кислотой оказались более информативны и были выбраны для проведения комплексного исследования.

На Рис.4.7 приведены РЭМ-изображения поверхности модельных пленок композиции хитозан/гиалуроновая кислота (ХАН-ПЭК-ГУН). Анализировались пленки с различным порядком нанесения первого слоя: пленки а-в - это пленки с гиалуроновой кислотой в качестве первого слоя, на которые наносился раствор хитозана, а – до отмывки водорастворимого слоя ГУН, в – после отмывки. Пленки б-г - пленки с хитозаном в качестве первого слоя, на которые наносился раствор гиалуроновой кислоты: б – до отмывки и г – после отмывки водорастворимого слоя ГУН.

Можно видеть, что в том случае, когда первым слоем являлась пленка гиалуроновой кислоты и на нее наносился слой хитозана (Рис.7 а,в), сформированная

пленка является рыхлой. При нанесении первым слоем хитозана формировалась более плотная пленка (Рис.7 б,г). Однако на этом более плотном слое ПЭК после процедуры отмывки наблюдались островки большей высоты, чем основной слой.

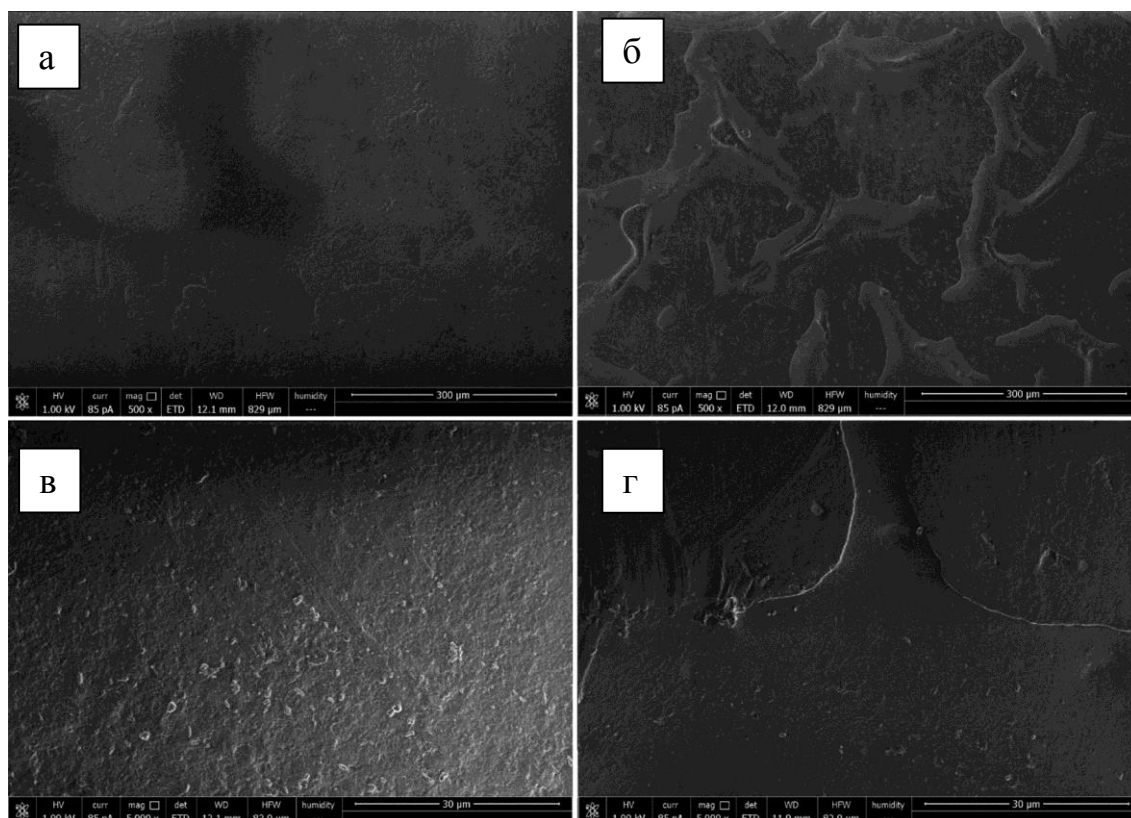


Рис.4.7. РЭМ изображения поверхности пленки: а - ХАН-ПЭК-ГУН, б – ГУН-ПЭК-ХАН (со стороны ГУН), в – ХАН-ПЭК, г – ПЭК-ХАН.

Это различие в микроструктуре ПЭК слоя наблюдается и на РЭМ-изображениях поперечных сколов, приведенных на Рис.4.8. При близком контрасте соседних полимерных слоев удастся оценить толщину ПЭК слой композиции ХАН/ГУН в величину порядка десятков нанометров.

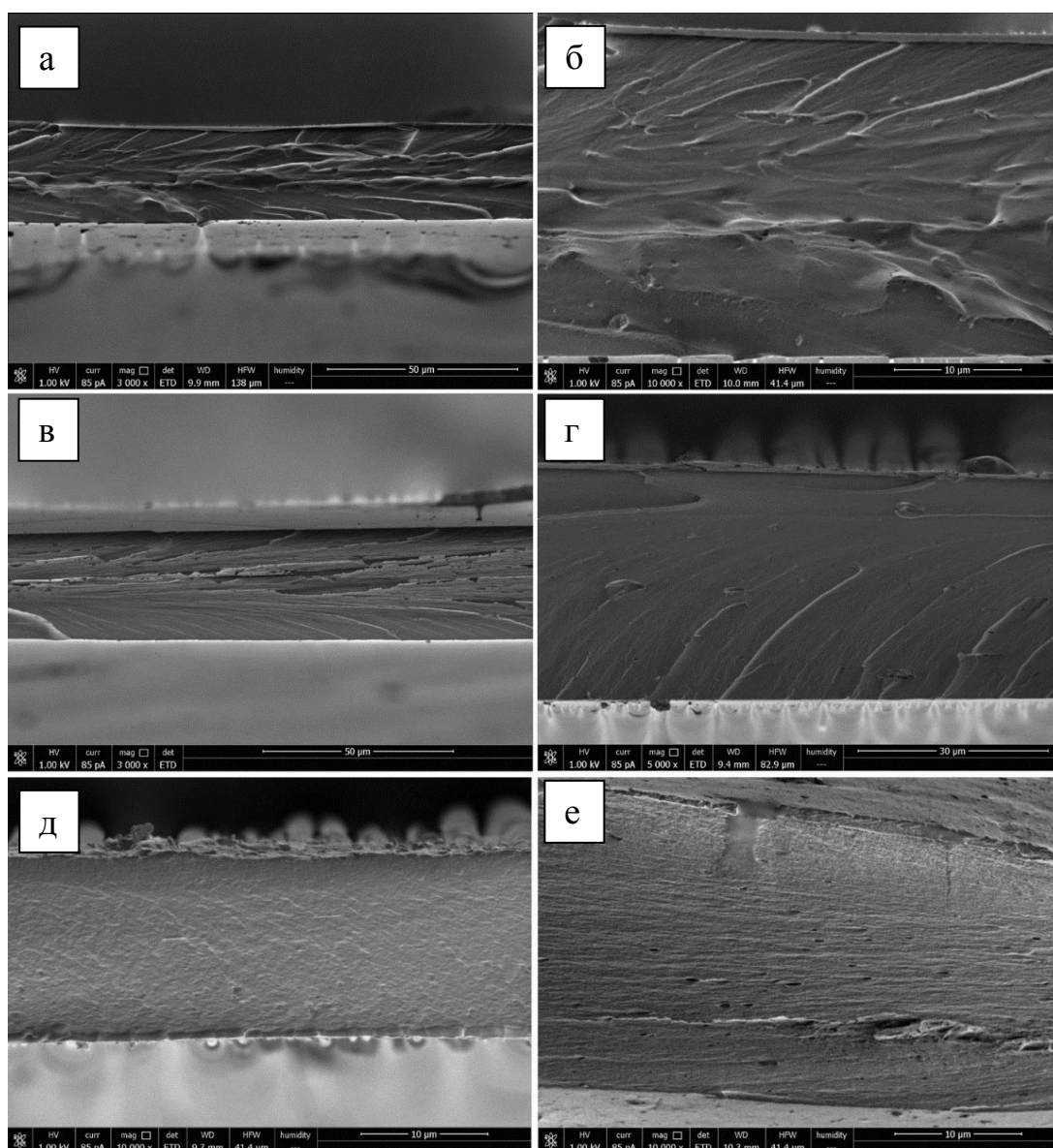


Рис.4.8. РЭМ-изображения поперечных сколов пленок: а,б - ХАН-ПЭК-ГУН, в,г – ГУН-ПЭК-ХАН. д,е, – после удаления слоя ПЭК-ХАН.

Нанесение хитозана на рыхлый слой ГУН приводит к формированию рыхлого ПЭК. Нанесение ГУН на гладкий и более плотный слой ХАН приводит к образованию более упорядоченного ПЭК слоя. Это объясняется, по-видимому, тем, что линейный мотив молекул хитозана в нижнем слое приводит к подстраиванию под них и упорядочиванию более сложных молекул ГУН верхнего слоя (Рис.8 е).

4.5. Влияние процесса первапарации на морфологию пленок

Интересно оценить влияние процесса первапарации на морфологию пленок. На Рис.4.9. показаны пленки ХАН-ПЭК-ГУН до первапарации, через 1 час и после

длительного использования. На изображении поперечного скола пленки ХАН-ПЭК-ГУН до первапорации можно отчетливо видеть границу ПЭК (а). На (б) показана эта же пленка через 1 час после начала первапорации при достижении процентного содержания воды в разделяемом растворе 4,4-17,7 %.

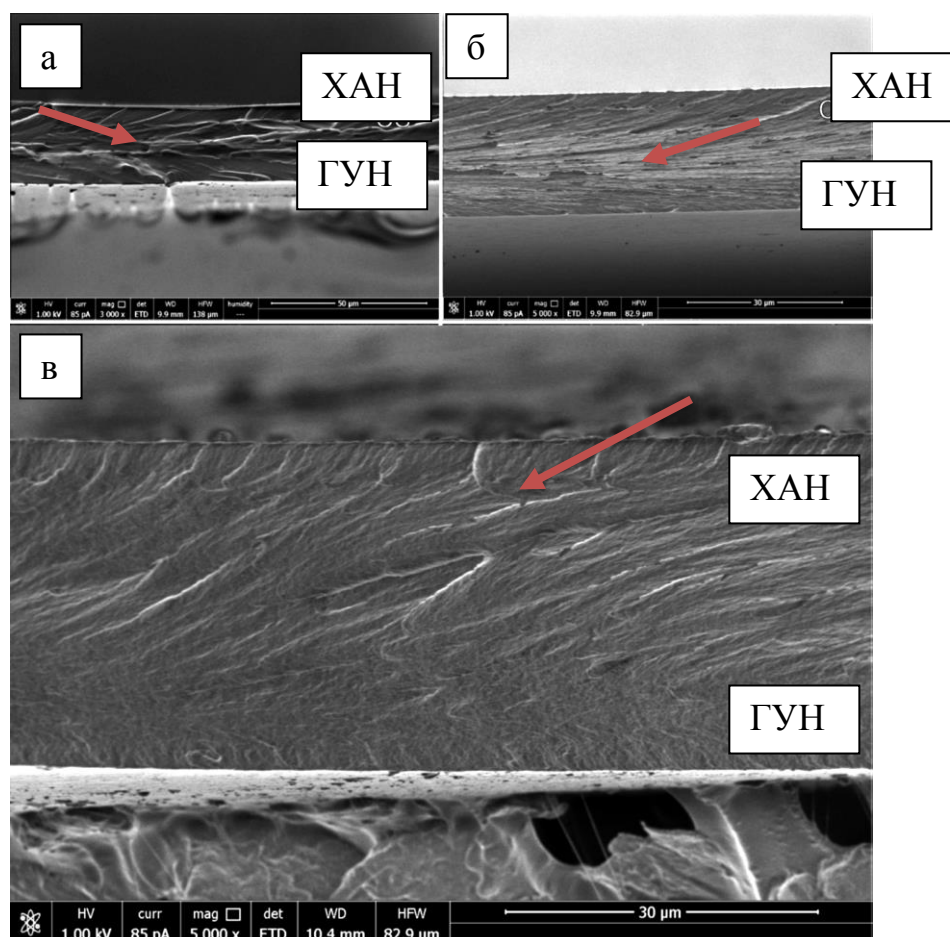


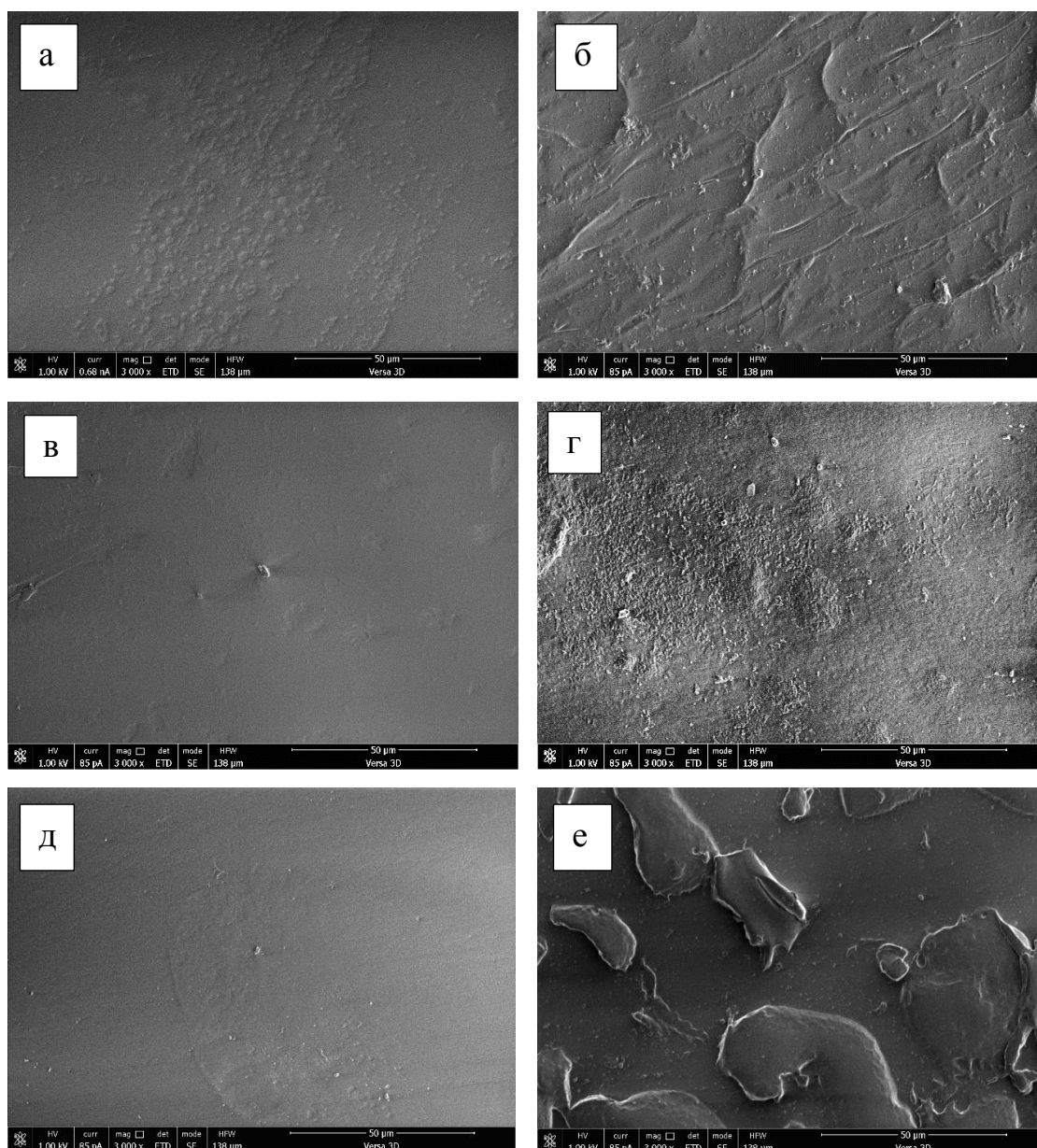
Рис.4.9. РЭМ-изображения поперечных сколов пленок ХАН-ПЭК-ГУН до первапорации (а), через 1 час после начала первапорации (б) и после длительного использования (в)

Видно, что межслоевая граница (область ПЭК) становится менее различимой (Рис.4.9 б). Это может объясняться взаимопроникновением цепей хитозана и гиалуроновой кислоты (в) как результат набухания пленки в процессе первапорации. При этом мембрана остается целой, но рыхлой по структуре.

На Рис.4.10 приведены РЭМ-изображения поверхности модельных пленок композиции хитозан/гиалуроновая кислота при различной вязкости наносимых пленок гиалуроновой кислоты. Более вязкие пленки ГУН формировались при нанесении

высокомольных образцов гиалуроновой кислоты, менее вязкие – при использовании низкомолярной ГУН. Проводилось сравнение структурных особенностей пленок до и после отмывки водорастворимого слоя ГУН. При этом варьировался порядок нанесения слоев. На изображениях а-г показаны поверхности образцов, когда первым слоем являлся слой ХАН, на изображениях д-з – первым слоем являлся слой ГУН. Наблюдается большое многообразие морфологии поверхности пленок, однако можно сформулировать некоторые характерные особенности.

Для всех пленок использование высокомолярной ГУН приводило к ухудшению гладкости поверхности, наблюдались складки и разрывы верхнего слоя пленки (Рис.4.10 а,д). При использовании низкомолярной ГУН полученные пленки имели почти бездефектные поверхности (Рис.4.10. в, ж).



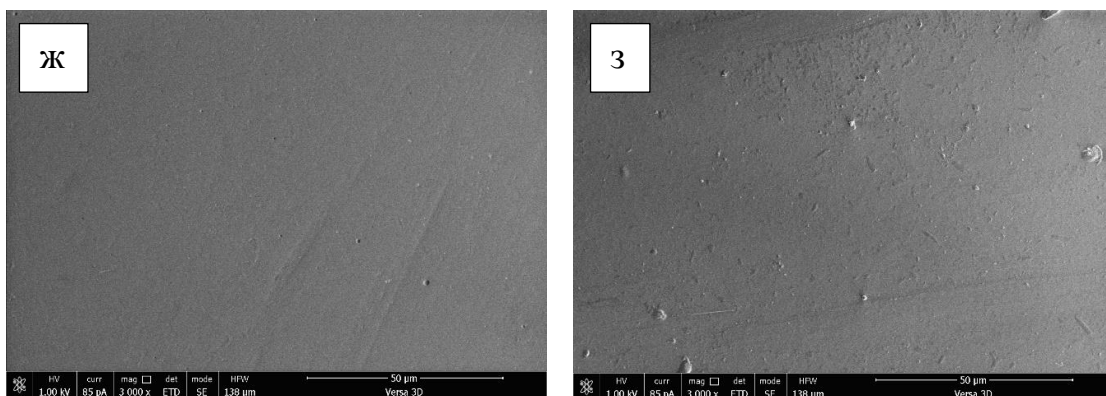
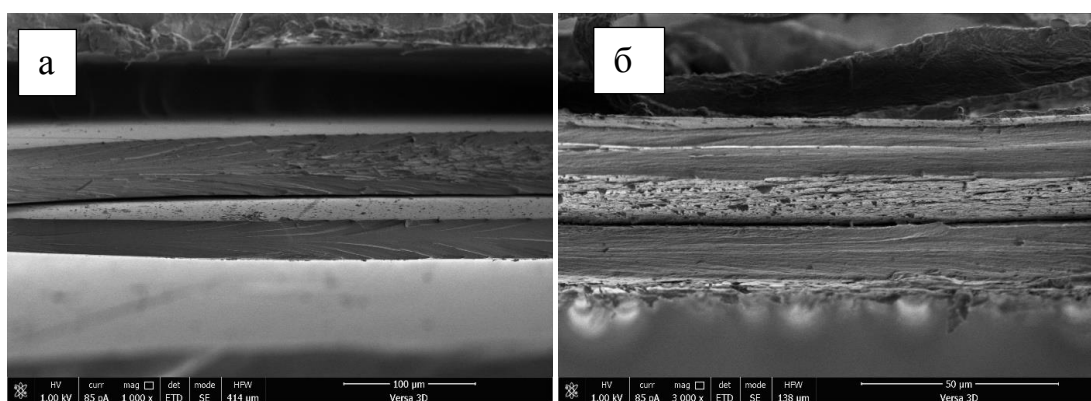


Рис.4.10. РЭМ изображения поверхности пленки: д – ХАН-ПЭК-ГУН (высокомольный), первый слой ГУН; е – ХАН-ПЭК, слой ГУН (высокомольный) отмыт; ж – ХАН-ПЭК-ГУН (низкомольный), первый слой ГУН; з – ХАН-ПЭК, слой ГУН (низкомольный) отмыт.

После отмывки слоя ГУН также наблюдалось различие в морфологии пленок для высокомолекулярной и низкомолекулярной ГУН. Для поверхности ПЭК, которую мы анализировали после удаления водорастворимого слоя ГУН, характерными являлись пустотные включения, крупные складки и островки на поверхности пленки при использовании высокомолекулярной ГУН (Рис.4.10.б,е) и значительно более гладкая микроструктура поверхности ПЭК при использовании низкомолекулярной ГУН (Рис.4.10.г,з)

Изображения поперечных сколов пленок с высокомолекулярным и низкомолекулярным ГУН показаны на рис.4.11.



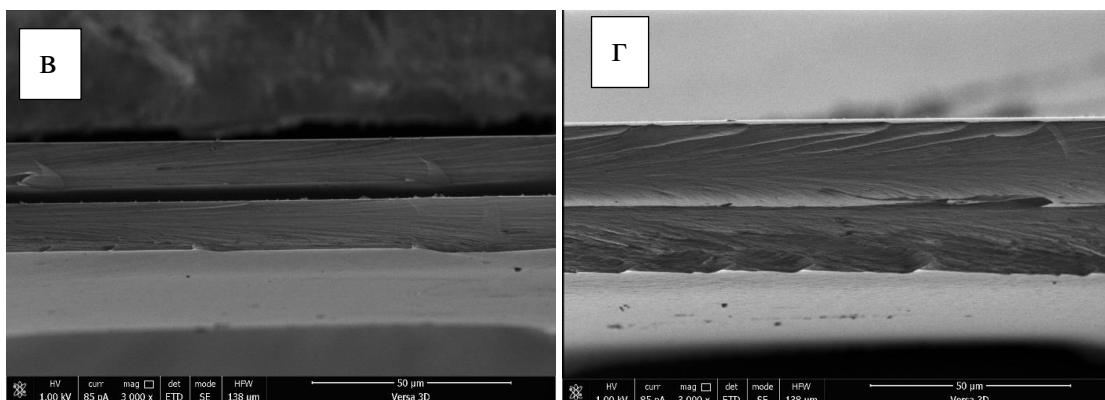


Рис. 4.11. РЭМ изображения 3-х слойных поперечных сколов пленок ХАН-ПЭК-ГУН: а - ХАН-ПЭК-ГУН (высокомольный), первый слой ХАН; б - ХАН-ПЭК-ГУН (низкомольный), первый слой ХАН; в - ХАН-ПЭК-ГУН (высокомольный), первый слой ГУН; г - ХАН-ПЭК-ГУН (низкомольный), первый слой ГУН.

Анализ морфологии сколов показал, что только в одной из схем формирования удастся получить бездефектную многослойную пленку. Наилучшим условием с точки зрения структуры пленки является следующая композиция: ХАН-ПЭК-ГУН (низкомольный) при условиях, когда на гелеобразную пленку ГУН наносился слой ХАН.

Таким образом, результаты анализа показали, что на морфологию пленок влияет порядок нанесения слоев. Наиболее плотный слой ПЭК наблюдался для пленок, у которых первым слоем наносился хитозан. На структуру пленки оказывает также влияние и вязкость полимерных слоев. Наименьшее количество дефектов содержали пленки с низкомольной гиалуроновой кислотой.

4.6.Электронно-микроскопический анализ модельных пленок на основе хитозана (ХАН) и сульфэтилцеллюлозы (СЭЦ) с разной степенью замещения гидроксильных групп

Из литературных источников известно, что на структурные характеристики ПЭК хитозана с полианионами оказывает влияние взаимное расположение функциональных групп полимеров, участвующих в формировании комплекса. Интересно рассмотреть структурные особенности ПЭК хитозана с сульфэтилцеллюлозой - полианионом, в состав которого входят сульфогруппы. Полагается, что в результате поверхностной

реакции, протекающей при взаимодействии ХАН и СЭЦ, образуется интермолекулярная полимерная сетка, узлы связывания в которой соответствуют местам контактов противоположно заряженных ионов ПЭК. Плотность расположения узлов определяет размер ячейки сетчатой структуры. Эта величина зависит от степени дезацетилирования хитозана, количества сульфэтильных групп в СЭЦ, концентрации узлов связывания полимеров. При снижении значений этих параметров у ХАН и СЭЦ, а также концентрации их растворов можно увеличить размер ячеек сетки ПЭК, что способствует росту степени набухания мембраны. Напротив, при увеличении степени замещения ХАН и СЭЦ и концентрации полимерных растворов размер ячеек сетки ПЭК уменьшается, снижая набухание.

Нами были проанализированы различные пленки композиции хитозан/сульфэтилцеллюлоза. При этом варьировалась степень замещения ионогенных групп сульфэтилцеллюлозы, порядок нанесения слоев мультислойной пленки, контролировалось набухание пленок в процессе первапорации. Анализировались пленки СЭЦ со степенью замещения по гидроксилам 40, 80 и 100 сульфэтильными группами в расчете на 100 ангидроглюкозных звеньев полимера.

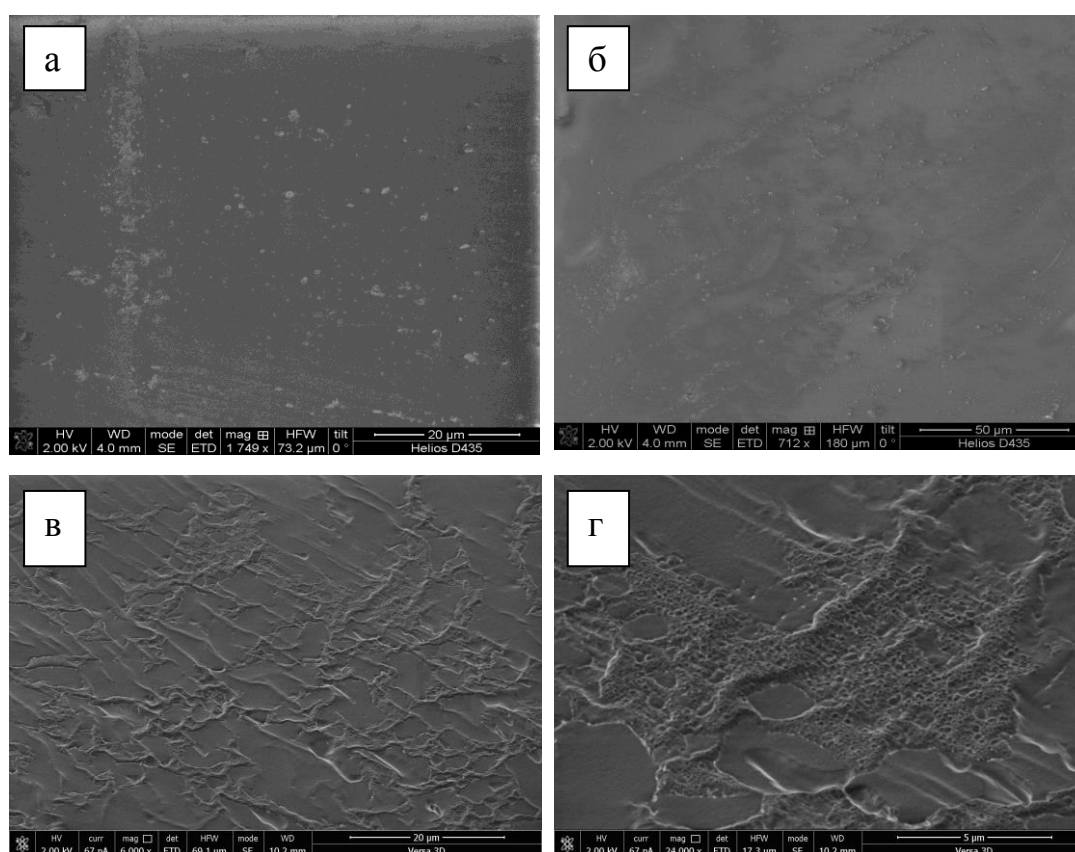


Рис.4.12. РЭМ изображение поверхности пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ (а,в – 40/80, б,г – 80/80): а,б – сразу после формирования пленки, в,г – после отмывки водорастворимого слоя СЭЦ.

На рис.4.12 показаны РЭМ-изображения поверхностей пленок ПЭК сформированного в пленках с различной степенью замещения ионогенных групп. Видно, что в обоих случаях на слое ПЭК наблюдается складчатая поверхность с повторяющимся мотивом. Характерные размеры складок зависят от степени замещения сульфозтилцеллюлозы в пленке. По-видимому, это определяется сеткой узлов связывания полимеров в слое полиэлектролитного комплекса.

При анализе поверхности и поперечных сколов пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ с различным порядком слоев было показано отсутствие зависимости морфологии ПЭК слоя от порядка нанесения.

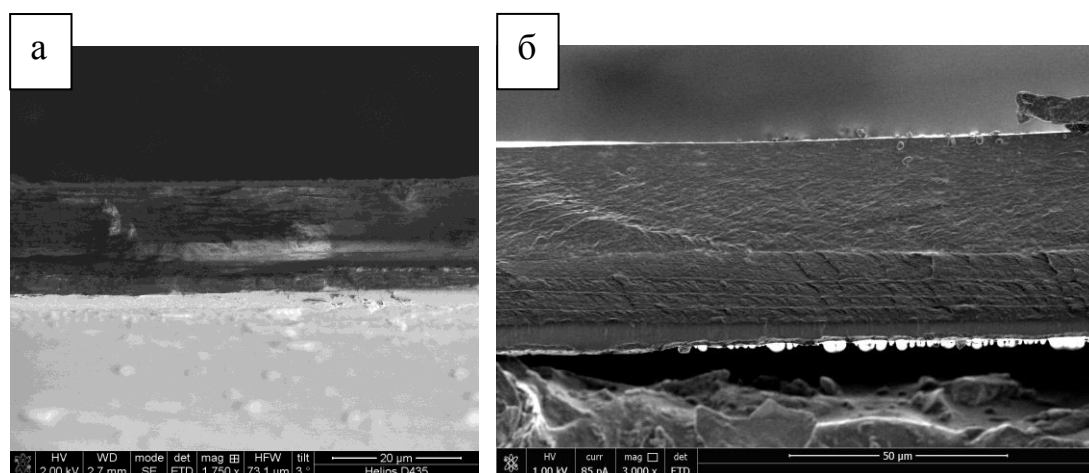


Рис.4.13. РЭМ-изображения поперечных сколов для пленок $\text{HAN}_{0.8}\text{-PAC-SEC}_{0.4}$ и $\text{HAN}_{0.8}\text{-PAC-SEC}_{0.8}$.

Изменение степени замещения гидроксильных групп в целлюлозе сульфозтильными группами с 0,4 до 1,0 (40 и 100 гидроксильных групп в расчете на 100 ангидроглюкозных звеньев полимера) приводит к появлению существенных различий в толщинах слоя ПЭК: при степени замещения для СЭЦ 0,4 и ХАН – 0,8 наблюдается более толстый слой ПЭК, чем при степени замещения у СЭЦ – 1,0, а у ХАН – 0,8. На Рис.4.13 приведены РЭМ-изображения пленок $\text{HAN}_{0.8}\text{-PAC-SEC}_{0.4}$ и $\text{HAN}_{0.8}\text{-PAC-SEC}_{0.8}$.

Сравнение ПЭК слоев пленок хитозана с сульфозтилцеллюлозой и гуалуроновой кислотой проведено на рис. 4.14.

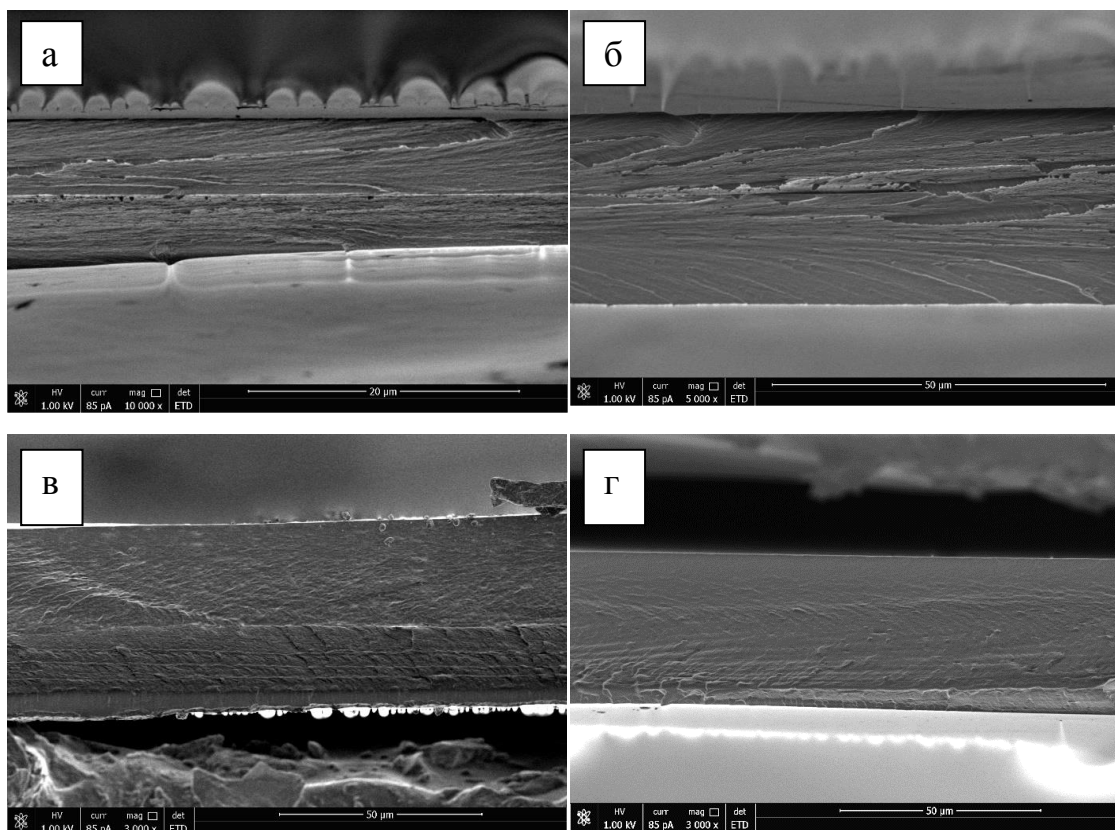


Рис.4.14. РЭМ изображения поперечных сколов слоистых композитных пленок: а – ХАН-ПЭК-СЭЦ (толщина пленки 10 мкм); б – ХАН-ПЭК-ГУН (толщина пленки 10 мкм); в – ХАН-ПЭК-СЭЦ (толщина пленки 50 мкм); г – ХАН-ПЭК-ГУН (толщина пленки 50 мкм).

Для пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ характерно образование более толстого слоя ПЭК, в отличие от тонкого ПЭК слоя в пленках композиции ХАН-ПЭК-ГУН. Различие в толщинах слоя полиэлектrolитного комплекса связано со скоростью процесса формирования ПЭК. Более быстрый процесс комплексообразования в пленках ХАН-ПЭК-ГУН ведет к формированию тонких слоев ПЭК с большим количеством дефектов. Более медленный процесс комплексообразования при контакте хитозана и сульфэтилцеллюлозы в пленках ХАН-ПЭК-СЭЦ приводит к формированию более толстого слоя ПЭК.

Таким образом, проведенное электронно-микроскопическое исследование пленок показало влияние степени замещения гидроксильных групп в сульфэтилцеллюлозе на толщину ПЭК слоя. Толщина ПЭК слоя зависит и от выбора полианиона для полиэлектrolитного комплекса с хитозаном. Слой полиэлектrolитного комплекса

композиции хитозан/сульфоэтилцеллюлоза более толстый, что определяется по-видимому временем его формирования.

4.7. Профиль распределения элементов в слое полиэлектролитного комплекса. Оценка толщины ПЭК

Доказательством формирования ПЭК в пленке является подтверждение присутствия в слое ПЭК элементов полианиона, связавшихся с хитозаном в процессе комплексообразования. Это может быть получено проведением анализа распределения элементов в пленке после отмывки водорастворимого слоя полианиона.

Для полученных пленок композиции ХАН/СЭЦ методом ЭДС анализировались профили распределения элементов N и S, входящих в состав сульфогрупп сульфэтилцеллюлозы и аминогрупп хитозана соответственно. Анализируемая область ПЭК показана на Рис.4.15.

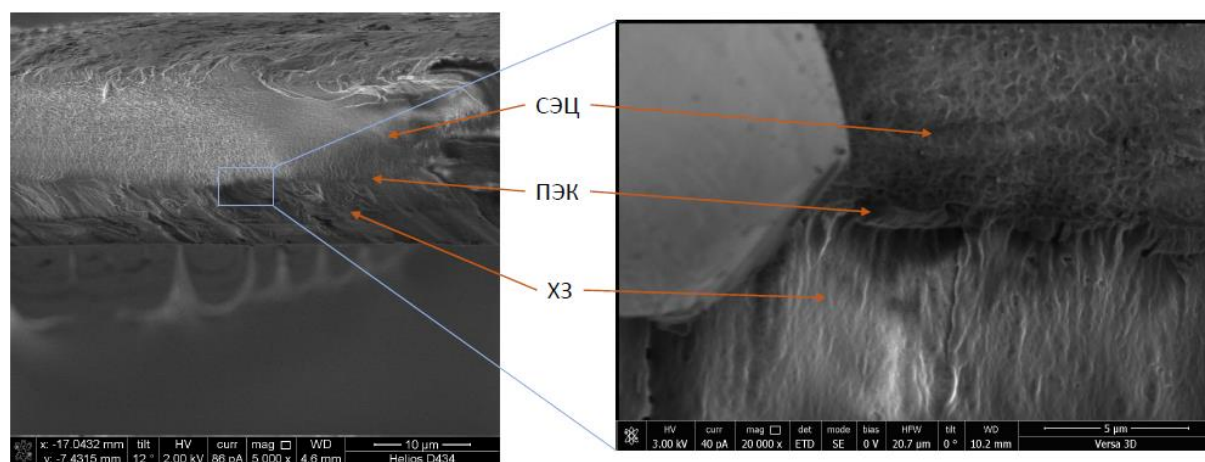


Рис. 4.15. РЭМ-изображение области ПЭК пленки $\text{ХАН}_{0.8}\text{-ПЭК-СЭЦ}_{0.8}$ для анализа распределения элементов

Рентгеновское излучение от анализируемого элемента формируется в т.н. области проникновения, которая зависит от ускоряющего напряжения и плотности образца. Моделирование было проведено для ускоряющего напряжения 3 кэВ для системы ХАН/СЭЦ, диаметр трубки проникновения составил 500 нм (рис.4.16).

С помощью метода Монте-Карло проведено моделирование профиля распределения элементов N и S. Моделирование выполнено для диаметра зонда 50 нм и

двухслойного образца пленки с толщиной слоев 5мкм. На рис.4.16 (а) представлены результаты моделирования.

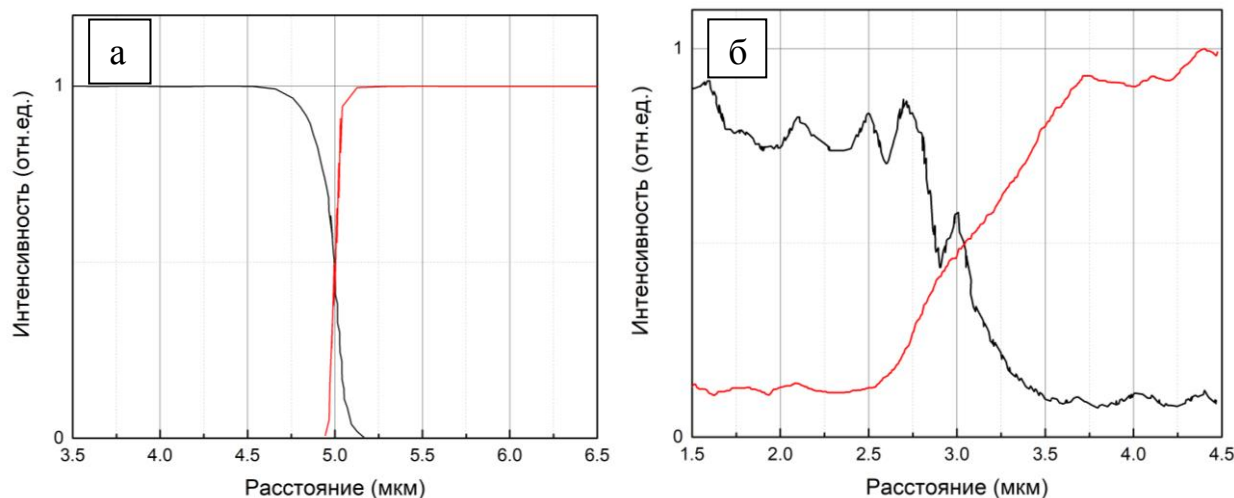


Рис. 4.16. а – моделирование профиля распределения S и N в пленке, б – экспериментальный график распределения S и N поперек ПЭК в образце $\text{ХАН}_{0.8}$ -ПЭК-СЭЦ $_{0.8}$. Черным цветом показано распределение серы, красным азота

Для модельной пленки, имеющей два не взаимодействующих друг с другом слоя полимеров распределение элементов должно иметь почти ступенчатый характер (Рис.4.16 а). Однако на приведенном на графике реального распределения элементов (б) видно присутствие области, содержащей одновременно элементы серы и азота, что соответствует области полиэлектролитного комплекса. Толщина ПЭК, которая может быть оценена из экспериментальных данных, составляет не менее 500нм. При таких размерах можно исключить трактование области, одновременного содержания двух элементов за счет негладкого рельефа слоев полимеров, поскольку РЭМ-изображения поперечных сколов пленок свидетельствуют о гладких межслоевых границах.

Более «шумный» график распределения элементов был получен для пленок $\text{ХАН}_{0.8}$ -ПЭК-СЭЦ $_{0.4}$. Видно, что характер распределения элементов перпендикулярно слою ПЭК слоя остается таким же. Оценка толщины ПЭК слоя составляет 1мкм.

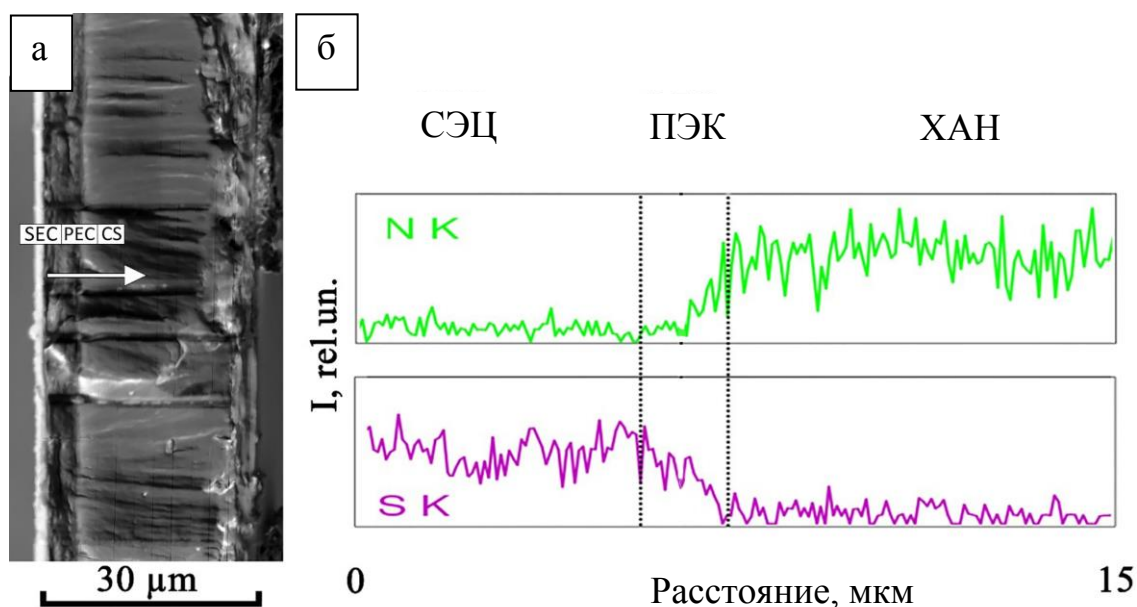


Рис. 4.17. РЭМ-изображение поперечного скола и профиль распределение элементов поперек границы

Таким образом, проведенный анализ дает подтверждение формирования промежуточного слоя полиэлектролитного комплекса (ПЭК) (рис.4.17), который имеет отличный от хитозана и сульфэтиллюлозы состав, и размер которого составляет от 0.5 до 1 мкм.

4.8. Структура мультислойных пленок по данным рентгенофазового анализа

Для сформированных модельных пленок был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы были получены для пленок различной композиции до и после отмывки водорастворимых слоев и от исходных полимеров, участвовавших в комплексообразовании. На Рис.4.18 представлены экспериментальные данные для пленок композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ (а-б), пленок ХАН-ПЭК-ГУН (в-г).

Для точного определения положения максимума дифракционного пика рентгенограммы необходимо определить форму его линии (математическую функцию, описывающую профиль каждой из линий). Различные виды уширения пиков, аппаратные искажения и др., носят статистический характер, и форма кривой в совокупности удовлетворительно описывается функцией Гаусса. Аппроксимация гауссианом позволяет уточнить положения максимума линии и разрешить линии в

целом ряде случаев. Поэтому в данной работе в процедуре фитинга форма линии описывается распределением Гаусса. (Рис. 4.19).

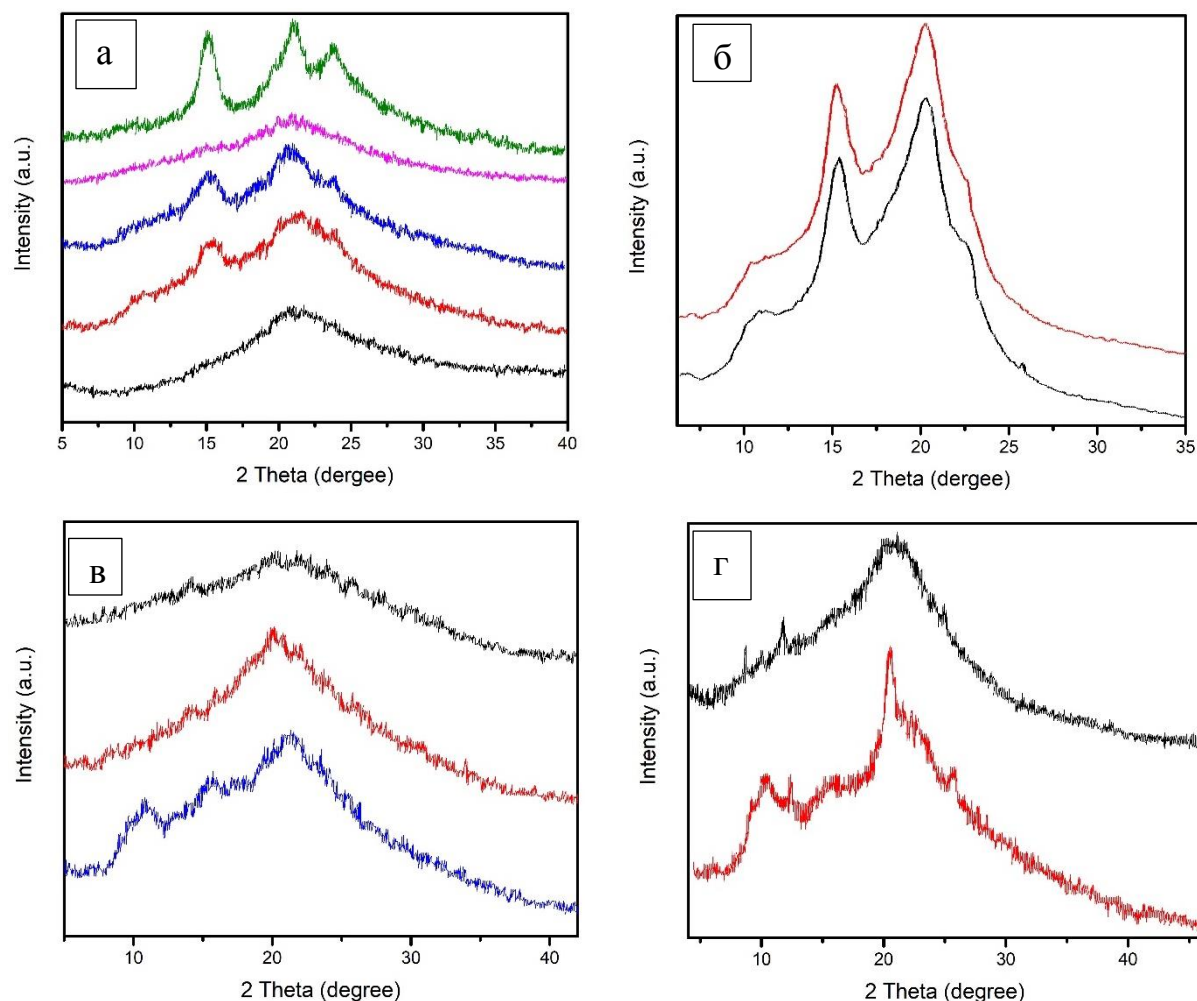


Рис. 4.18. Профили рентгеновских дифрактограмм, полученные на ДРОН – 3М методом отражения от образцов ХАН-ПЭК-СЭЦ: а - сформированных при эквимольном смешивании (черная кривая) и методом послойного нанесения растворов ХАН и СЭЦ_{сз=80} с последующим отмыванием СЭЦ, т. е. от двухслойных пленок: ПЭК - ХАН (красная кривая) и ХАН - ПЭК (синяя кривая), кривые розовые и зеленые характеризуют пленки исходного ХЗ слоя и после его гидротермальной обработки при 180 °С, 20 мин; б - дифрактограммы, полученные на ДИФРЕЙ - 401 методом отражения от двухслойных пленочных образцов: ПЭК – ХАН (черная кривая) и ХАН – ПЭК (красная кривая). Композиция ХАН/ГУН: в – ГУН (черная кривая), ХАН-ПЭК-ГУН со стороны ГУН (красная кривая), ХАН-ПЭК (слой ГУН отмыт) со стороны ПЭК (синяя кривая); г – ГУН-ПЭК-ХАН (черная кривая) со стороны ГУН, ПЭК-ХАН (слой ГУН отмыт) со стороны ПЭК.

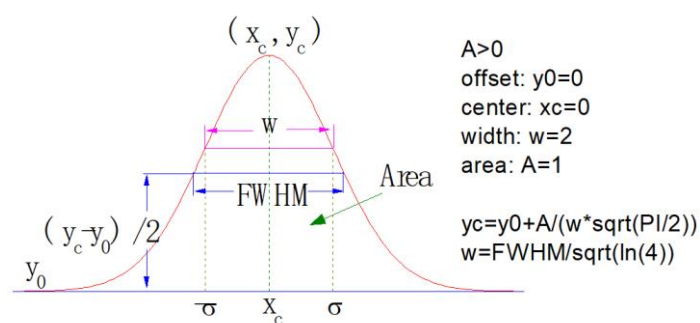


Рис. 4.19. Оценка формы дифракционного максимума рентгенограммы по распределению Гаусса (формула 4.1).

$$y = y_0 + \frac{A e^{-4 \ln(2) (x - x_c)^2 / w^2}}{\omega \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}}} \quad (4.1.)$$

На Рис.4.20 а-г представлены результаты математического анализа полученных дифрактограмм.

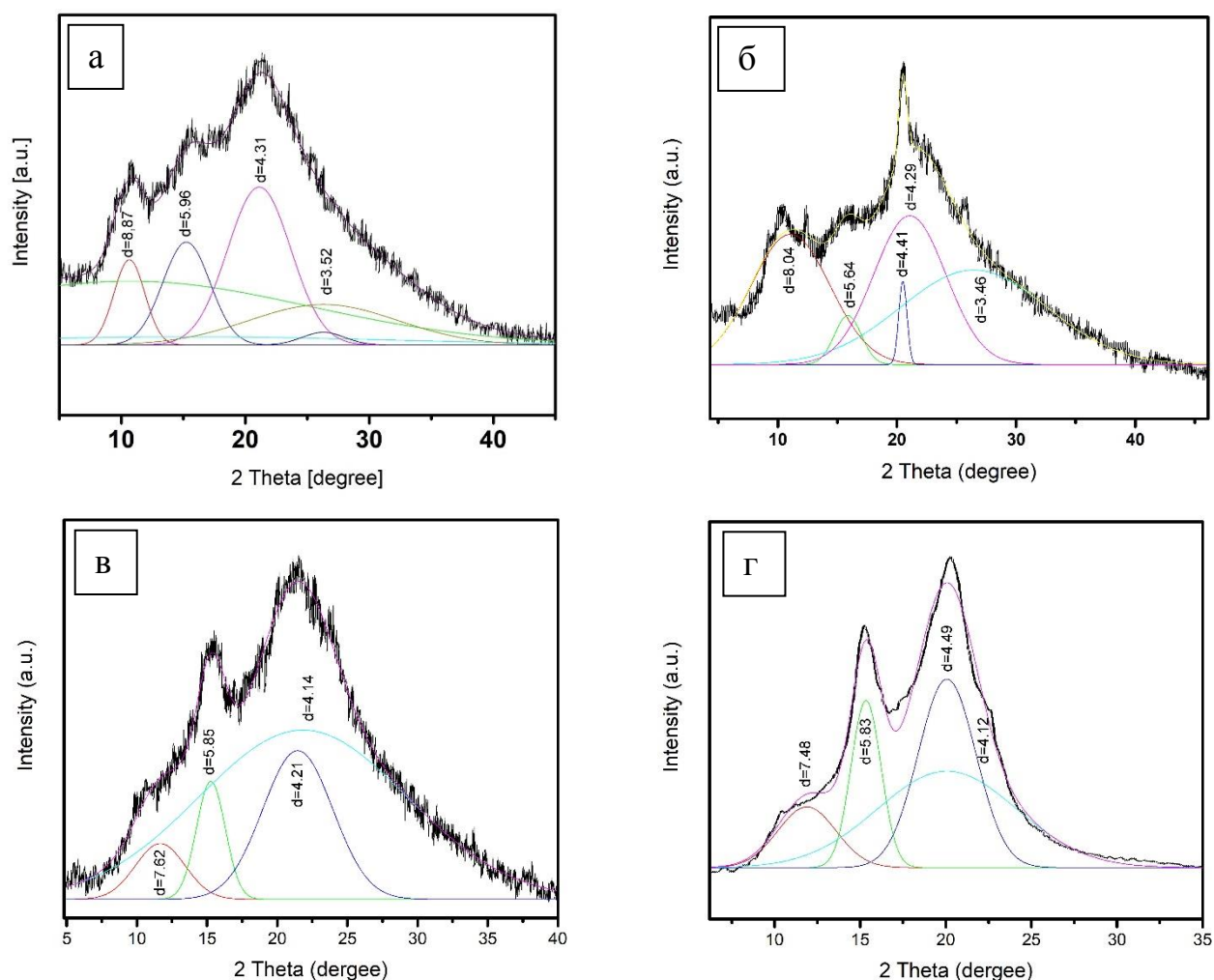


Рис.4.20. Обработанные рентгенограммы для модельных пленок: композиция ХАН/ГУН - а - ПЭК-ХАН со стороны ПЭК слоя (слой ГУН отмыт), б - ХАН-ПЭК со стороны ПЭК (слой ГУН отмыт), композиция ХАН/СЭЦ - в – ПЭК-ХАН со стороны ПЭК (слой СЭЦ отмыт) и г – ХАН-ПЭК со стороны ПЭК (слой СЭЦ отмыт).

Проанализируем рентгенограммы, полученные для композиции, ХАН-ПЭК-СЭЦ, приведенные на Рис.4.20 а-б. Кривая 1 соответствует образцу ПЭК, получаемому при смешивании, ХАН и СЭЦ₈₀ в растворе. Видно отсутствие дифракционных пиков кристаллической фазы, структура ПЭК аморфна. Дифрактограммы от модельных пленок ПЭК-ХЗ и ХЗ-ПЭК композиции ХАН/СЭЦ (кривые 2 и 3), полученные при формировании методом полива и снятые после отмытки водорастворимого слоя СЭЦ₈₀, указывают на образование упорядоченных структур. Можно предположить, что формирование полиэлектролитного комплекса ХЗ-ПЭК сопровождается конформационными изменениями в цепях полимеров, составляющих ПЭК, созданием между ними системы ионных и водородных связей, а также образованием ковалентных амидных сшивок при дегидратации межцепочечных солевых связей.

Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно сделать заключение о том, что в процессе формирования пленки происходит частичная кристаллизация полимеров. Кристаллизация полимеров в модельных пленках была выявлена как для композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ, так и для композиции ХАН-ПЭК-ГУН

4.9.Кристаллографические параметры полиморфных модификаций хитозана в составе модельных пленок

Характер дифрактограмм был сопоставлен с данными исследований компонентов пленок. Хитозан – природный полимер, входящий в группу полисахаридов, структура которого широко изучалась (см Главу 1). Он имеет слоистую структуру, за счет последовательной соединений ароматических колец через атом кислорода O_1 между молекулами в слое. В большом числе работ были показаны различные полиморфные модификации хитозана, описываемые ромбической или моноклинной ячейками. В Таблице 4.2 показаны полиморфные модификации хитозана со ссылками на литературные источники.

Таблица. 4.2. Полиморфные модификации хитозана и его комплексов с кислотами.

Образец	Кристаллическая форма	Параметры элементарной ячейки			
		<i>a</i> (нм)	<i>b</i> (нм)	<i>c</i> (нм)	t, град
<i>Гидратированный хитозан</i>					
Хитозан сухожилий омара (СД 100 %)	Ромбическая	0.89	1.70	1.025	90
Хитозан сухожилий краба (СД 100 %)	Ромбическая <i>P</i> ₂₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>R</i> =0.17	0.895	1.697	1.034	90
Хитозан (СД 100 %) из α-хитина сухожилий краба	Ромбическая <i>P</i> ₂₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	0.895	1.708	1.035	90
<i>Хитозан из растворов</i>					
Пленка из раствора хитозана (СД 91%) в муравьиной кислоте	Моноклинная	0.764	1.092	1.035	98.6
Пленка 4 после нейтрализации NaOH	Моноклинная	0.837	1.164	1.030	99.2
Хитозан после осаждения из раствора в щелочной среде	Моноклинная	0.863	0.892	1.030	96.3
Пленка из раствора хитозана в масляной кислоте	Моноклинная	0.566	1.560	1.010	96.9
Форма I, пленка хитозана из раствора в муравьиной кислоте, высушенная при 40 °С	Ромбическая	0.776	1.091	1.030	90
Форма II, получена при осаждении раствора хитозана в муравьиной кислоте в водном растворе NaOH	Ромбическая	0.44	1.00	1.030	90
L-2, жидкокристаллическая ориентированная пленка из хитозана (СП 855, СД 91 %), нейтрализованного NaOH	Моноклинная	0.867	0.892	1.024	92.6
<i>Безводный хитозан</i>					
Пленка получена из раствора хитозана (СД 99 %) в уксусной кислоте, нейтрализована NaOH, вытянута в воде при 95 °С и гидротермально обработана при 200	Ромбическая	0.824	1.648	1.039	90
Гидротермально закристаллизованный при 240 °С хитозан сухожилий краба (СД 100%)	Ромбическая <i>P</i> ₂₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>R</i> =0.175	0.828	0.862	1.043	90
Монокристаллические образцы хитозана (СП 35, СД 83 %),	Ромбическая <i>P</i> ₂₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	0.807	0.844	1.034	90

выращенные в водном растворе аммиака при 125	$R=0.13$				
Безводный хитозан из комплекса с уксусной кислотой после месяца хранения при 100% влажности (41 рефлекс)	Ромбическая $P2_12_12_1$ $R=0.16$	0.82 6	0.85 0	1.04 3	90
Хитозан сухожилия краба (СД 100 %)	Ромбическая $P2_12_12_1$	0.81 29	0.83 47	1.03 11	90

На Рис.4.21 показаны дифракционные картины гидратированной и безводной (дегидратированной) форм хитозана и экспериментальная дифракционная картина для модельной пленки ХАН-ПЭК-ГУН. Видно, что положение рефлексов, наблюдаемых на дифрактограммах от модельных пленок, ХАН/СЭЦ ($2\theta = 15^\circ$; $20-21^\circ$ и $23-24^\circ$), совпадают с рефлексами дегидратированного хитозана, на кривой 2 выявляется рефлекс в области $2\theta = 10^\circ$, соответствующий кристаллическому хитозану в гидратированной форме.

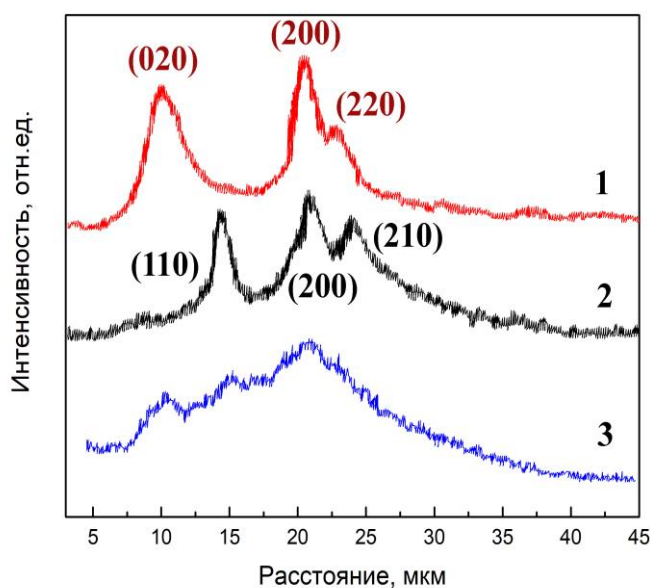


Рис.4.21. Дифракционные картины полиморфных модификаций хитозана: гидратированной (1), безводной (2) и экспериментальный ХАН-ПЭК-СЭЦ (3)

Из литературных источников, посвященных изучению полиморфных модификаций хитозана, известно, что связанная вода в хитозане, по-видимому, присутствует между цепями молекул воды, располагающимися вдоль

кристаллографической плоскости (010). Этим объясняется изменение параметров кристаллической решетки при гидратации хитозана и появление рефлекса в области углов отражения $2\theta = 10^\circ$, а также его исчезновение после термообработки образца.

Данные, полученные от пленок той же композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ, с применением дифрактометра ДИФРЕЙ-401 (Рис.4.18б), показывают, что независимо от последовательности нанесения слоев при формировании пленок, их структурные характеристики одинаковы. Дифрактограммы свидетельствуют, что реализация полиэлектролитных контактов и образование пленок ПЭК-ХАН или ХАН-ПЭК при отмывке слоя СЭЦ в пленках ХАН-ПЭК-СЭЦ сопровождается аналогичными конформационными изменениями, приводящими к кристаллизации хитозановых цепей.

На Рис.4.18 в-г приведены данные рентгенофазового анализа модельных пленок композиции ХАН-ПЭК-ГУН. Отдельно показана дифрактограмма пленки гиалуроновой кислоты, видно, что пленка аморфна по своей структуре. Приведены дифрактограммы пленок после отмывки водорастворимого слоя ГУН с различным порядком слоев хитозана и гиалуроновой кислоты.

Видно, что дифрактограммы содержат рефлексы от кристаллического хитозана, но соотношение гидратированной фазы хитозана и дегидратированной в пленках ХАН/ГУН другое - основной вклад в кристаллическую составляющую пленок дает хитозан в дегидратированной форме.

В Таблице 4.3 указаны модификации хитозана, наиболее близкие по межплоскостным расстояниям к определяемым из проведенного рентгенофазового анализа, а так же результаты идентификации пиков полученных рентгенограмм.

Таблица 4.3.

ХАН-ПЭК-ГУН (ГУН отмыт)		Хитозан сухожилий омара (СД 100 %) [10]	Хитозан сухожилий краба (СД 100%), выдержанный в смеси уксусной кислоты и изопропанола [26]	Пленка из раствора хитозана (СД 91%) в муравьиной кислоте, после нейтрализации NaOH [36]
Ромбическая ячейка	Ромбическая ячейка			
8,87 (020)		8,5 (002)	8.08	8.3 (001)
	5,96 (110)	5,12 (020)	5.96 (110)	5.8 (100)

4,31 (200)	4,31 (200)	4,45 (002)	4,31 (020)	4,47 (101)
3,52 (220)	3,52 (210)	3,53 (203)	3,79 (120)	3,32 (022)
$a \neq b \neq c$ 		$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$

Сопоставление экспериментальных и литературных данных позволяет сделать вывод о присутствии в образцах модельных пленок двух кристаллических фазы хитозана с параметрами ячейки:

1. Ромбическая ячейка (гидратированный ХАН): $a=8,9\text{\AA}$, $b=17,0\text{\AA}$, $c=10,25\text{\AA}$, $\gamma=90$.
2. Ромбическая ячейка (Безводный ХАН): $a=8.24\text{\AA}$, $b=16.48\text{\AA}$, $c=10.39\text{\AA}$, $\gamma=90$.

4.10. Оценка степени кристалличности слоя хитозана в пленках

Закон сохранения интенсивности гласит, что количество интенсивности определяется интегралом по объему от квадрата электронной плотности объекта:

$$\int I(S)dv_s = \int \rho^2(r)dv_r \quad (4-1)$$

Средняя электронная плотность аморфная и кристаллической фазы одного и того же вещества примерно одинаковы [17]. Принимая, что интенсивность «кристаллического» рассеяния сосредоточена в резких рефлексах, а аморфного – в диффузных и в фоне, их можно различать на рентгенограммах.

После вычитания некогерентного комптоновского рассеяния (рис.4.20.), получим:

$$\int (I_{\text{ам}} + I_{\text{кр}})dv_s = \rho_{\text{ср}}^2 \int (dV_{\text{ам}} + dV_{\text{кр}}) \sim V_{\text{ам}} + V_{\text{кр}} \quad (4-2)$$

Если распределение интенсивности сферически симметрично, то

$$\int I_{\text{кр}}(S)4\pi S^2 dS \sim V_{\text{кр}} \sim P_{\text{кр}}(\%), \quad (4-3)$$

$$\int I_{\text{ам}}(S)4\pi S^2 dS \sim V_{\text{ам}} \sim P_{\text{ам}}(\%), \quad (4-4)$$

Где $P_{\text{кр}}$ и $P_{\text{ам}}$ – процентное содержание кристаллической и аморфной фаз.

В литературе существует несколько способов определения степени кристалличности, однако все они дают примерно один и тот же результат. Так, из диаграммы (рис .4.21) было найдено, что $P_{\text{кр}} = 31,21 \%$, $P_{\text{ам}} = 68,8 \%$.

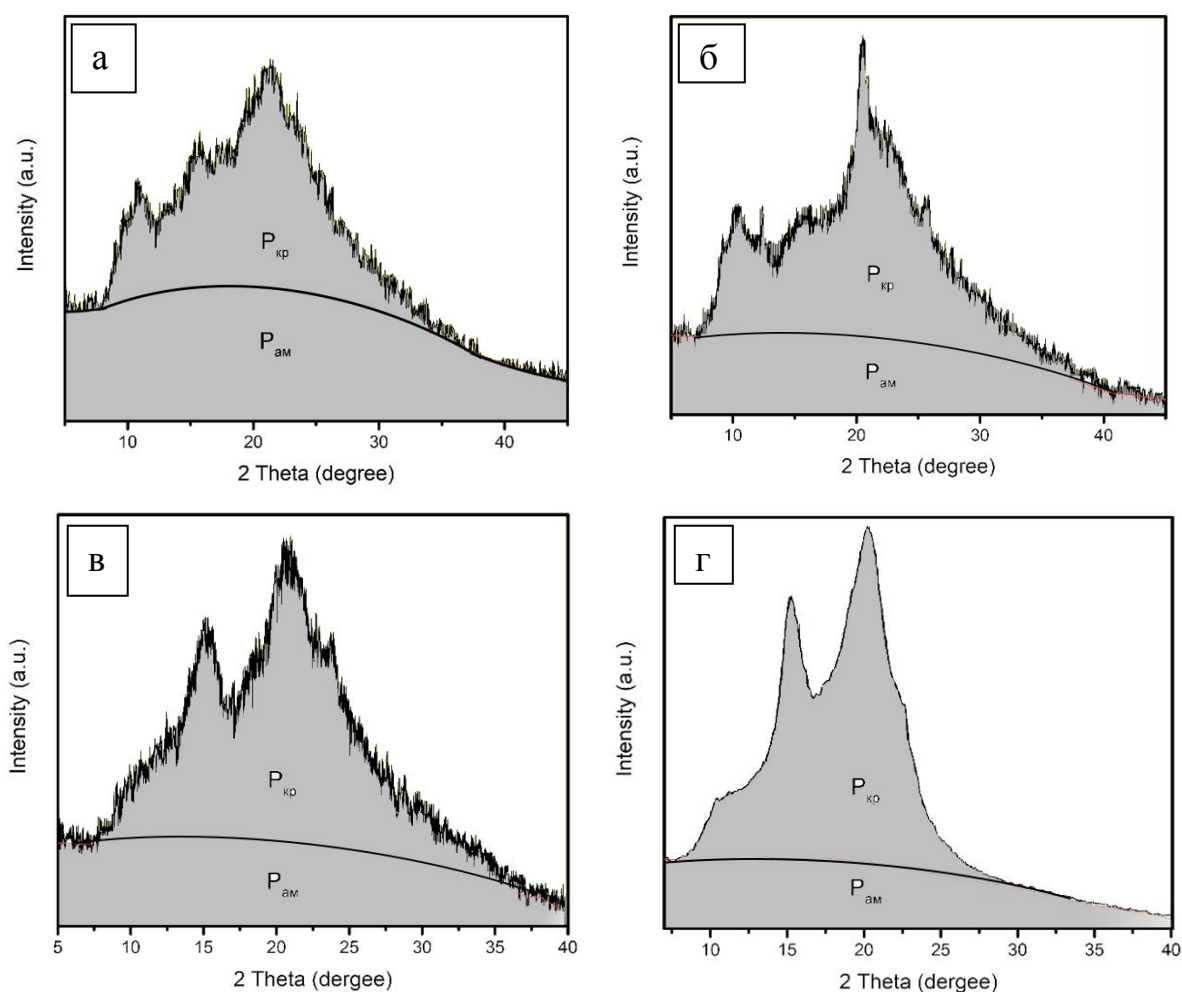


Рис. 4.21. Выделение $P_{ам}$ и $P_{кр}$: а - ПЭК-ХАН со стороны ПЭК слоя (слой ГУН отмыт), б - ХАН-ПЭК со стороны ПЭК (слой ГУН отмыт), в – ПЭК-ХАН со стороны ПЭК (слой СЭЦ отмыт) и г – ХАН-ПЭК со стороны ПЭК (слой СЭЦ отмыт).

Полученные данные по оценке степени кристалличности позволяют говорить о том, что в композиционной пленке ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН происходит частичная кристаллизация хитозана. Кристаллизация происходит, по-видимому, во время процесса комплексообразования, при этом размер области кристалличности не зависит от толщины и дефектности ПЭК слоя.

Таблица 4.4. Степень кристалличности хитозана для модельных пленок ХАН-ПЭК-ГУН и ХАН-ПЭК-СЭЦ

Образец	$P_{кр}$ (%)	$P_{ам}$ (%)
ГУН – ПЭК- ХАН (ГУН отмыт)	31,21	68,79
ХАН – ПЭК- ГУН (ГУН отмыт)	27,04	72,96
СЭЦ – ПЭК – ХАН (СЭЦ отмыт)	45,78	54,22
ХАН – ПЭК – СЭЦ (СЭЦ отмыт)	35,33	64,67

4.11. Краткие выводы к Главе 4

- При формировании мультислойных модельных пленок методом полива образуются слоистые полимерные комплексы и гладкими межслоевыми границами

- Показано, что на микроструктуру ПЭК слоя влияет порядок нанесения слоев полимеров и степень замещения ионогенных групп контактирующих полиионов. Наиболее упорядоченный слой ПЭК формируется в случае использования СЭЦ 0.8 и ХАН 0.8.

- Визуализация поверхности модельных пленок с помощью РЭМ-анализа подтвердила, что микроструктура ПЭК меняется во время процесса первапорации. Это изменение может быть связано с набуханием пленки.

- Анализ распределения элементов в направлении поперечном плоскости полимерных слоев подтверждает образование полиэлектролитного слоя. Оценка его толщины составляет 0.5-1 мкм

- Показано, что ПЭК хитозан/сульфоэтилцеллюлоза имеет аморфную структуру как в виде осадка при комплексообразовании в растворе, так и в модельных слоистых пленках

- Выявлено присутствие кристаллической фазы хитозана в безводной и гидратированной форме. Кристаллизация хитозана была выявлена как для композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ, так и для композиции ХАН-ПЭК-ГУН. Кристаллизация инициируется, по-видимому, образованием полиэлектролитного комплекса между слоями полиионов

- Фаза кристаллического хитозана может быть описана как в рамках фазы с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.9 \text{ \AA}$, $b = 17.0 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 90$ (ромбическая ячейка), так и фазы с параметрами: $a = 8.24 \text{ \AA}$, $b = 16.48 \text{ \AA}$, $c = 10.39 \text{ \AA}$, $\gamma = 90$ (ромбическая ячейка).

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК С ПЭК СЛОЕМ НА ПОЛИАМИДИМИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

В настоящей главе представлены результаты исследования структуры, рассмотренных выше полимерных пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН, которые были нанесены на полиамид-имидные подложки (ПАИ и ПАИ-SO₂) для приготовления первапорационных мембран. Формирование пленок на твердых подложках позволяет решить проблему их механической прочности при использовании в первапорационных процессах. Пленки без подложек не могут быть напрямую применены в промышленном производстве вследствие их высокой хрупкости при набухании (насыщении водой во время процесса разделения смесей). В то же время материал подложки, определяя необходимые прочностные параметры мембраны, одновременно оказывает влияние на микроструктуру ее полимерных слоев, также, как и на первапорационные характеристики всей мембраны. Без достаточной информации о структуре такой сложной мультислойной мембраны и, в частности, структуре межслоевых границ и области ПЭК, невозможно корректно проанализировать вклад различных параметров мембраны в ее селективность и производительность, прогнозируемость ее свойств. Структурные исследования таких композитных мембран были проведены методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и рентгеновской дифракции. Результаты анализа сопоставлены с первапорационными характеристиками полученных мембран.

5.1. Микроструктура промышленных полиамид-имидных (ПАИ) подложек

Для применения исследуемых модельных пленок в качестве основного функционального элемента в промышленных первапорационных мембранах мультислойные пленки должны формироваться на подложках, нейтральных по отношению к процессу первапорации и обладающих большой, доступной для покрывающих их пленок, поверхностью. Для этой цели, как правило, используются пористые подложки. В качестве основных подложек для исследуемых в данной работе

пленок были выбраны подложки на основе полиамид-имидов, имеющие высокую плотность, износостойкость, устойчивость к воздействию химических реагентов. Химическая формула полимера подложки приведена на рис.5.1.

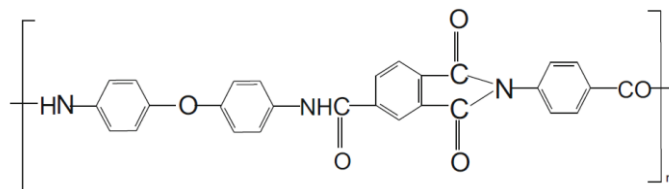


Рис. 5.1. Химическая формула ПАИ – подложки.

Подложки представляют собой асимметричную пористую систему. Детали производства таких подложек для использования их в мембранах с сорбционно-диффузионным механизмом разделения смесей подробно описаны в [59]. Мембрана, с одной стороны, имеет более плотный слой (скин-слой) и ориентируется им к разделяемой смеси. На этот слой наносится мультислойная полимерная пленка (покровный слой мембраны). Поры скин-слоя могут быть частично или полностью заполнены полимером покровного слоя, что влияет на процессы диффузии компонентов разделяемых смесей. Поэтому композитные мембраны должны рассматриваться как морфологически сложные объекты, состоящие из материала подложки с незаполненными порами (Рис.5.2.), скин-слоя подложки с частично или полностью заполненными порами и покрывным слоем из мультислойной полимерной пленки на поверхности подложки.



Рис.5.2. Схематическая изображение структуры подложки типа ПАИ.

Микроструктура подложек была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии. На рис.5.3. представлены РЭМ изображения поперечных сколов подложек ПАИ и ПАИ-SO₂, используемых для формирования первапорационных мембран.

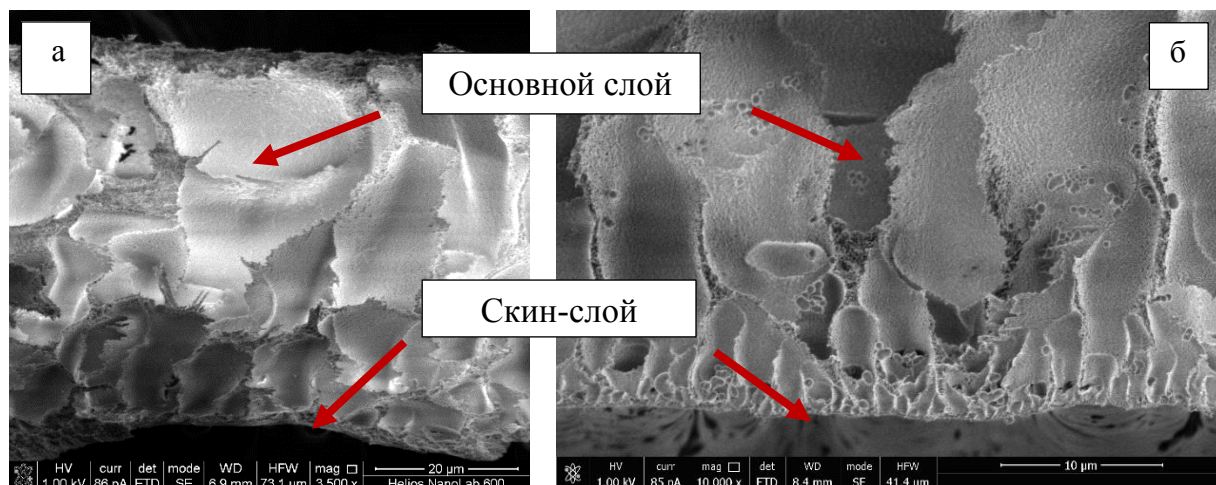


Рис.5.3. РЭМ изображение поперечных сколов ПАИ (а) и ПАИ-SO₂ (б) подложек. Стрелками указаны слои подложек.

На рис.5.4. представлены РЭМ изображения подложки, ориентированной под разным углом относительно точки наблюдения.

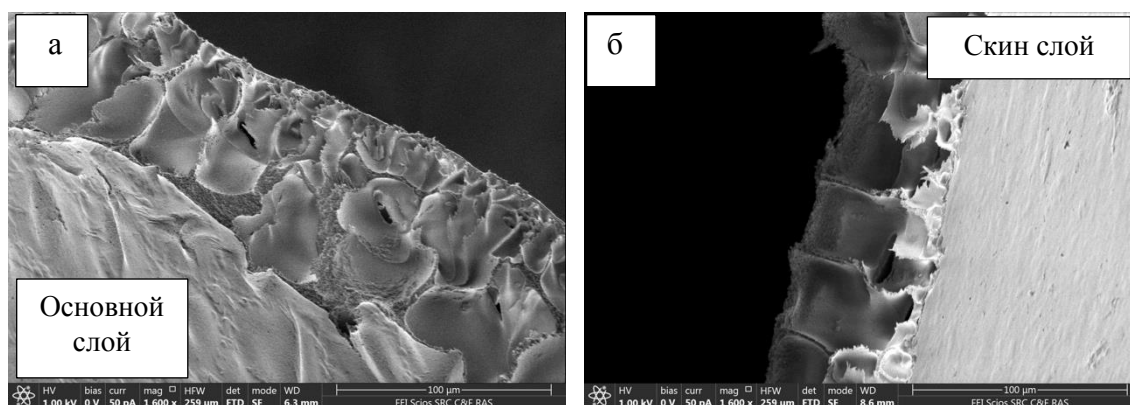


Рис.5.4. РЭМ изображения поперечного скола ПАИ- SO₂ подложки с стороны пористого слоя (а) и со стороны сплошного скин слоя (б). Пленки ориентированы под углом, для визуализации поверхности и поперечного скола.

Морфология ПАИ и ПАИ-SO₂ подложек схожа, наблюдаются поры конической формы, пустоты которых уменьшаются по направлению к скин-слою. Стенки макропор

образуют сеть, размеры пор в области основного слоя лежат в диапазоне 50-100 нм. Диаметр пор на поверхности скин-слоя менее 50 нм.

Типичные изображения поверхности подложек ПАИ и ПАИ-SO₂ показаны на рис.5.5. Пores на поверхности ПАИ подложки распределяются неравномерно, присутствуют «островки» пор. Подложки ПАИ-SO₂ более предпочтительны для нанесения полимерного композитного слоя, т.к. имеют значительно более равномерное распределение пор.

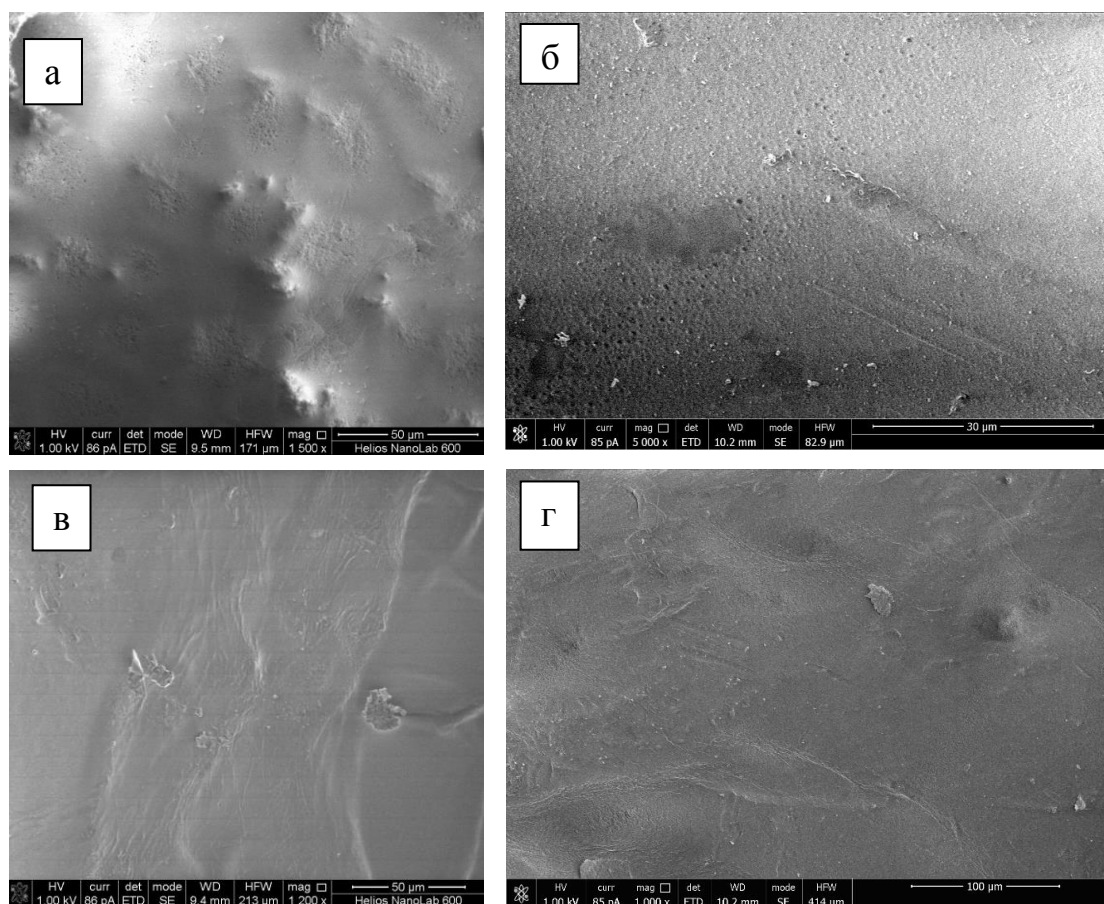


Рис. 5.5. РЭМ изображения поверхности промышленных подложек: а и б - подложки ПАИ, в и г - подложки ПАИ-SO₂.

Однородность микроструктуры подложки важна для формирования мембраны с прогнозируемыми свойствами, поэтому была выполнена оценка распределения пор по размерам на стороне скин-слоя для подложек ПАИ и ПАИ-SO₂. Распределение размеров пор хорошо описывается стандартным распределением Гаусса (рис. 5.6.), поры скин-

слоя в ПАИ и ПАИ-SO₂ подложках имеют следующие значения: для ПАИ – 0.48 мкм в диаметре, для ПАИ-SO₂ – 0.78 мкм.

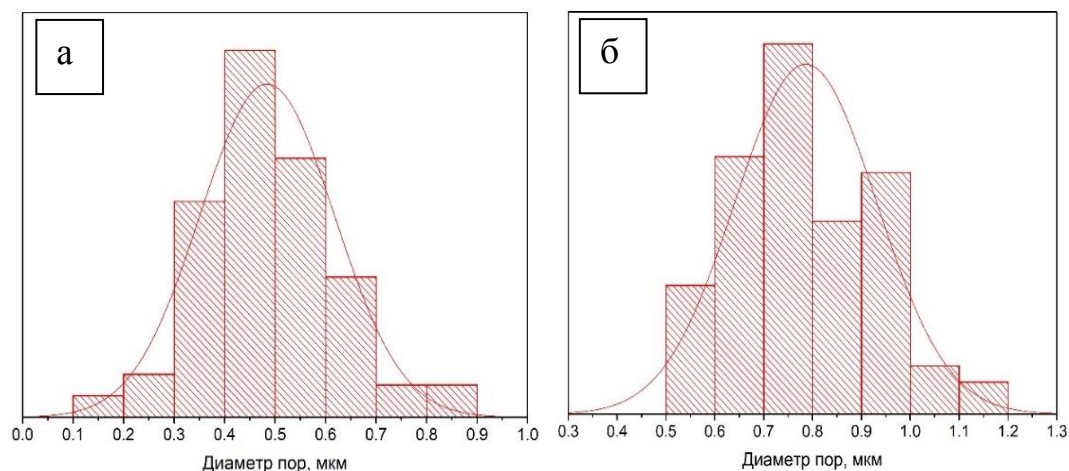


Рис.5.6. Распределение пор по размеру в промышленных подложках со стороны пленки, где будет формироваться композитная пленка из ХАН-ПЭК-СЭЦ. ПАИ – а, ПАИ-SO₂- б.

Для дальнейших исследований были выбраны подложки типа ПАИ-SO₂, т.к. их использование позволяет получать композитные мембраны с равномерной по структуре полимерной пленкой и, таким образом, прогнозируемыми пермеационными характеристиками.

5.2. Электронно-микроскопический анализ мембран на ПАИ-SO₂ подложках

Структура поперечных сколов мембран, сформированных на промышленных ПАИ подложках, анализировалась по тому же протоколу, которых был выбран для анализа модельных пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН и описан в главе 4:

- исследовалась структура мембран при различной последовательности нанесения полимерных слоев
- исследовалась структура мембран при различной степени замещения ионогенных групп полимеров
- структура мембран анализировалась для композиций ХАН/ПЭК/СЭЦ и ХАН/ПЭК/ГУН

РЭМ изображения поперечных сколов мембран композиции ХАН/ПЭК/СЭЦ (рис.5.7), полученные при различном порядке нанесения на подложку полимерных слоев, позволяют сделать вывод об отсутствии заметного вклада порядка нанесения слоев в характер микроструктуры области ПЭК. На рис.5.7.а показан скол мембраны с сульфоэтилцеллюлозой в качестве первого слоя, на 5.7.б - хитозаном в качестве первого слоя, контактирующего с подложкой. Для модельных пленок нанесение первым слоем пленки хитозана инициировало формирование более плотного и упорядоченного ПЭК слоя. В случае же пленок, нанесенных на ПАИ подложку отсутствие такой зависимости микроструктуры от порядка слоев может быть объяснено только структурирующим влиянием скин-слоя подложки.

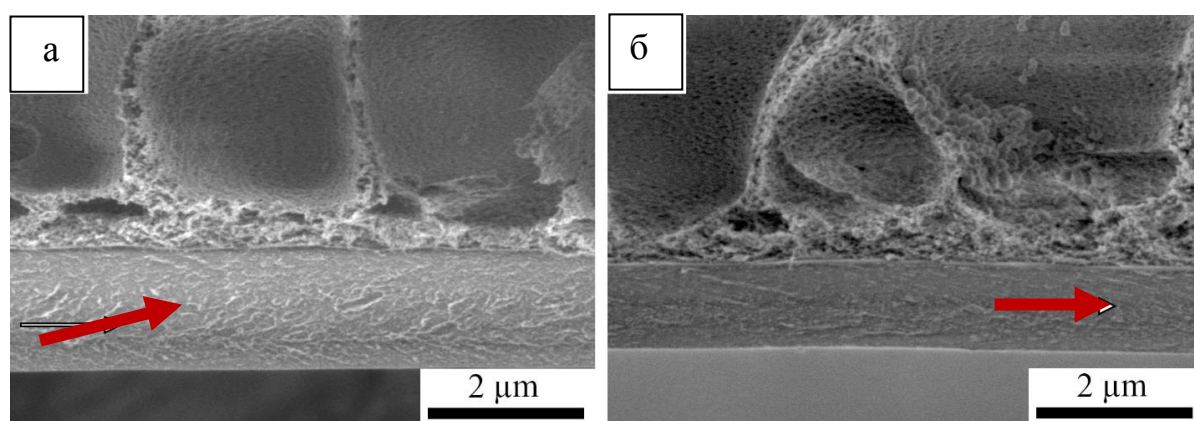


Рис. 5.7. РЭМ изображение поперечных срезов $\text{ХАН}_{0.8}\text{-ПЭК}_{0.8}\text{-СЭЦ}_{0.8}/\text{ПАИ-SO}_2$ (а) и $\text{СЭЦ}_{0.8}\text{-ПЭК}_{0.8}\text{-ХАН}_{0.8}/\text{ПАИ-SO}_2$ (б) пленок. Стрелками указана область контакта слоев ХАН и СЭЦ, в которой формируется ПЭК.

Такой же вывод можно сделать и для мембран с композицией ХАН/ПЭК/ГУН (рис.5.8). В отличие от пленок $\text{ХАН-ПЭК-СЭЦ-ПАИ-SO}_2$, область ПЭК в мембранах $\text{ХАН-ПЭК-ГУН-ПАИ-SO}_2$ трудно детектируема. Как было сказано выше, при более быстром формировании ПЭК в случае взаимодействия хитозан-гиалуроновая кислота формируется более тонкий слой ПЭК.

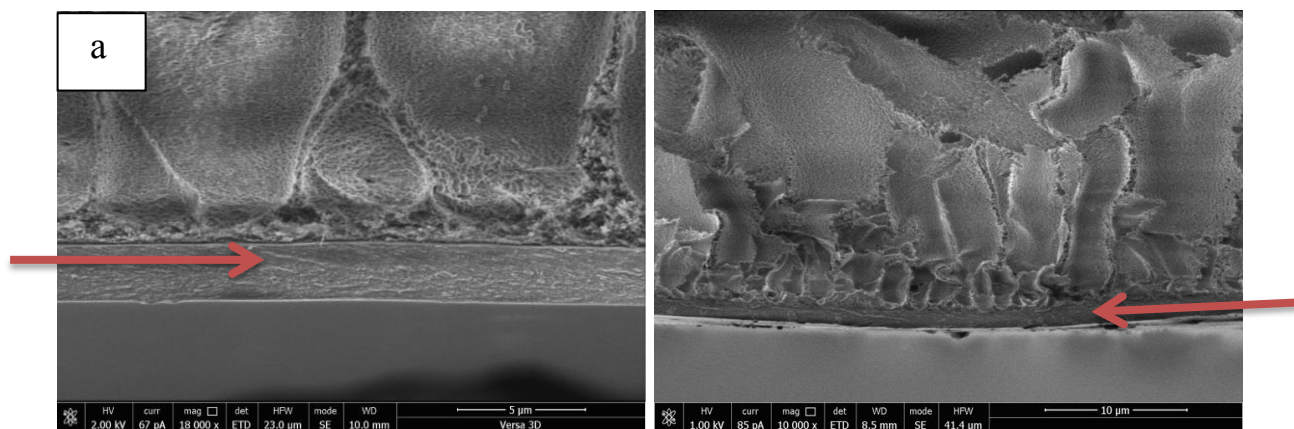


Рис. 5.8. РЭМ изображение поперечных сколов мембран ГУН-ПЭК-ХАН/ПАИ-SO₂ (а) и ХАН-ПЭК-ГУН/ПАИ-SO₂ (б)

Однако изменение степени замещения гидроксильных групп в целлюлозе сульфогруппами с 0,4 до 1,0 (40 и 100 гидроксильных групп в расчете на 100 ангидроглюкозных звеньев полимера) приводит к появлению существенных отличий на РЭМ изображениях (Рис.5.9): при степени замещения для СЭЦ 0.4 и ХАН – 0.8 наблюдается более толстый слой ПЭК, чем при степени замещения у СЭЦ – 1.0, а у ХАН – 0.8.

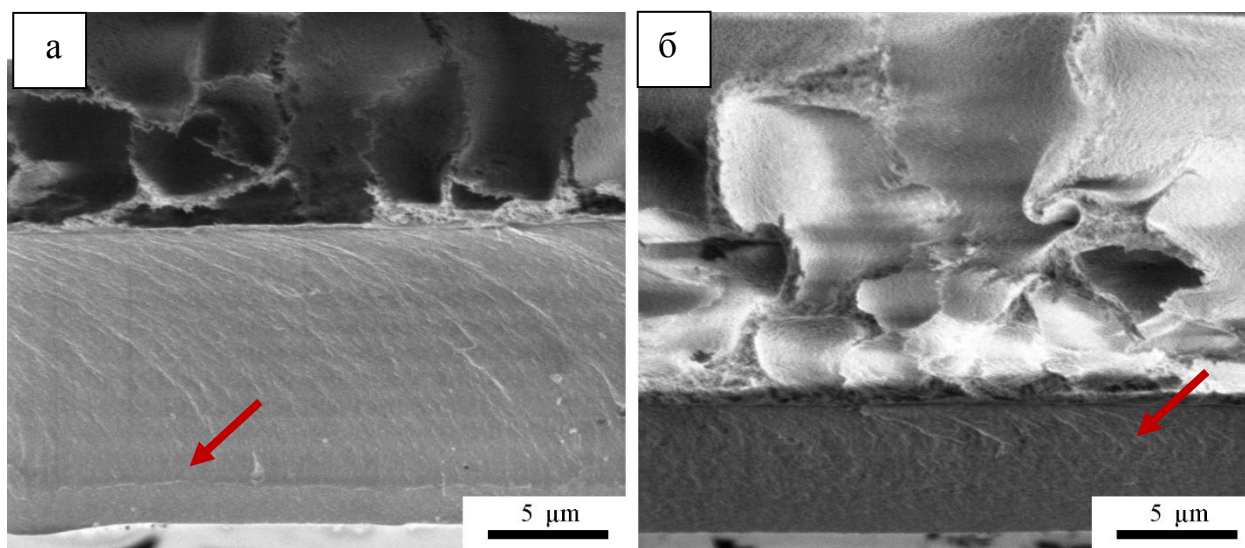


Рис. 5.9. РЭМ-изображение поперечных сколов СЭЦ_{0,4}-ПЭК_{0,4}-ХАН_{0,8}/ПАИ-SO₂ (а) и СЭЦ_{1,0}-ПЭК_{1,0}-ХАН_{0,8}/ПАИ-SO₂

Проведен анализ влияния толщины каждого из слоев на возможность формирования мембраны увеличенной толщины для повышения ее емкости в процессе первопорации (Рис.5.10). Было выявлено, что при достижении критической толщины

каждого из полимерных слоев, формирующих мембрану, происходит межслоевое расслоение по границе образования ПЭК. При этом сплошная межслоевая граница со слоем полиэлектrolитного комплекса не образуется. Расслоение наблюдается при толщинах полимерных слоев более 13-15 мкм. Это связано, по-видимому, с превышением сил объемного натяжения полимера над силами когезии соприкасаемых поверхностей. Следует отметить, что полученная структурная информация доступна только при проведении электро-микроскопического анализа мембраны в процессе ее формирования.

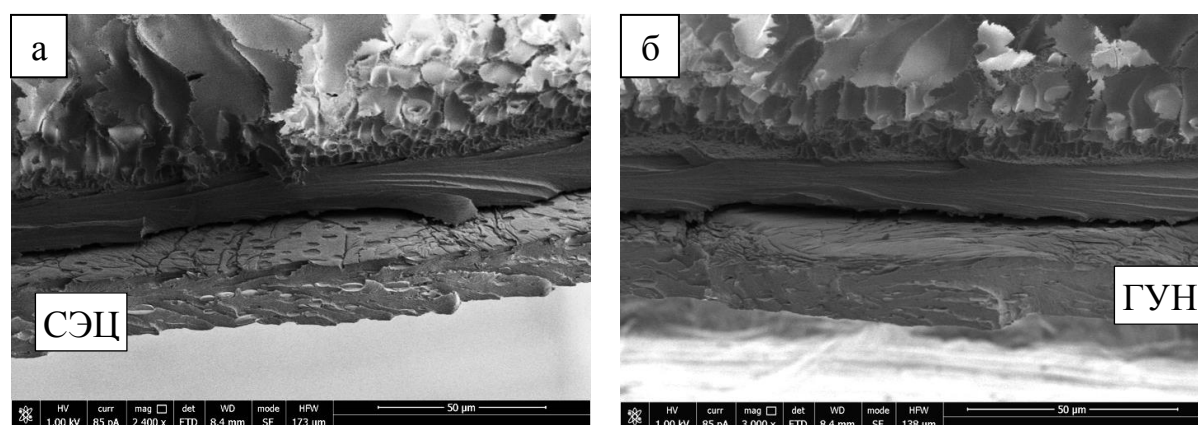


Рис. 5.10. РЭМ-изображение поперечных сколов расслоившихся мембран: а – мембрана на основе СЭЦ, б – на основе ГУН.

При получении мембран с сильно различающейся толщиной слоев происходит формирование пустот в объеме толстого слоя полимера и образование дефектов слоя ПЭК.

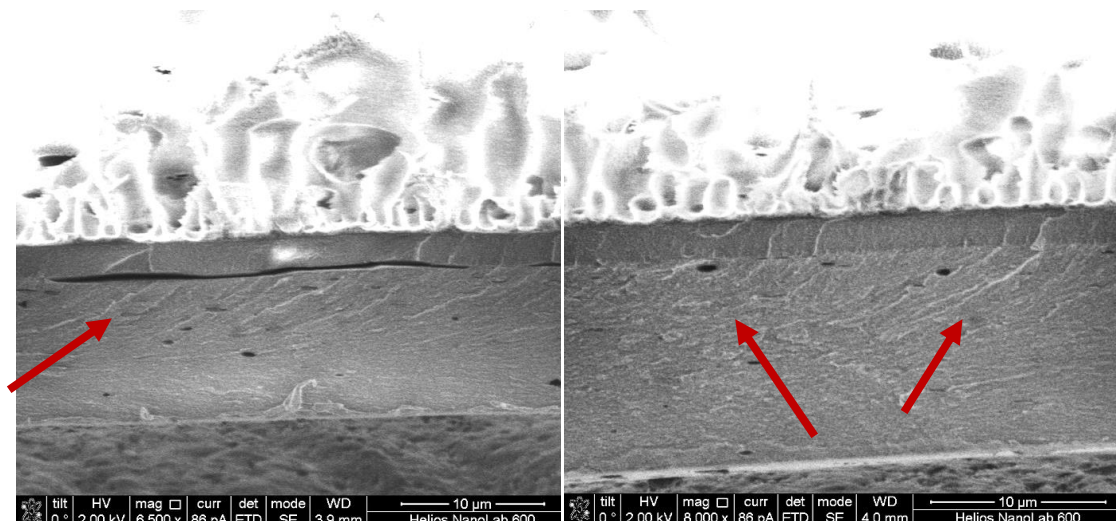


Рис. 5.11. РЭМ поперечных сколов мембран при нанесении полимерных слоев с сильным различием по толщине

На рис. 5.11. показаны изображения поперечных сколов мембран со слоем хитозана толщиной более 15 мкм, нанесенным на слой сульфэтилцеллюлозы с толщиной менее 5 мкм. Стрелками показаны объемные дефекты мембраны. Дефекты наблюдаются как в области межслоевой границы, так и в объеме слоя хитозана.

5.3. Характеризация области ПЭК в мембранах на ПАИ-SO₂ подложках

Характеризация границы раздела между полимерными слоями в мембранах на подложках затруднительна, так как в композиционной системе появляется дополнительно несколько слоев по сравнению с модельной. Как видно на Рис.5.12. мембрана состоит из большого количества слоев, в процессе комплексообразования происходит кристаллизация хитозана вблизи ПЭК слоя (Глава 4).

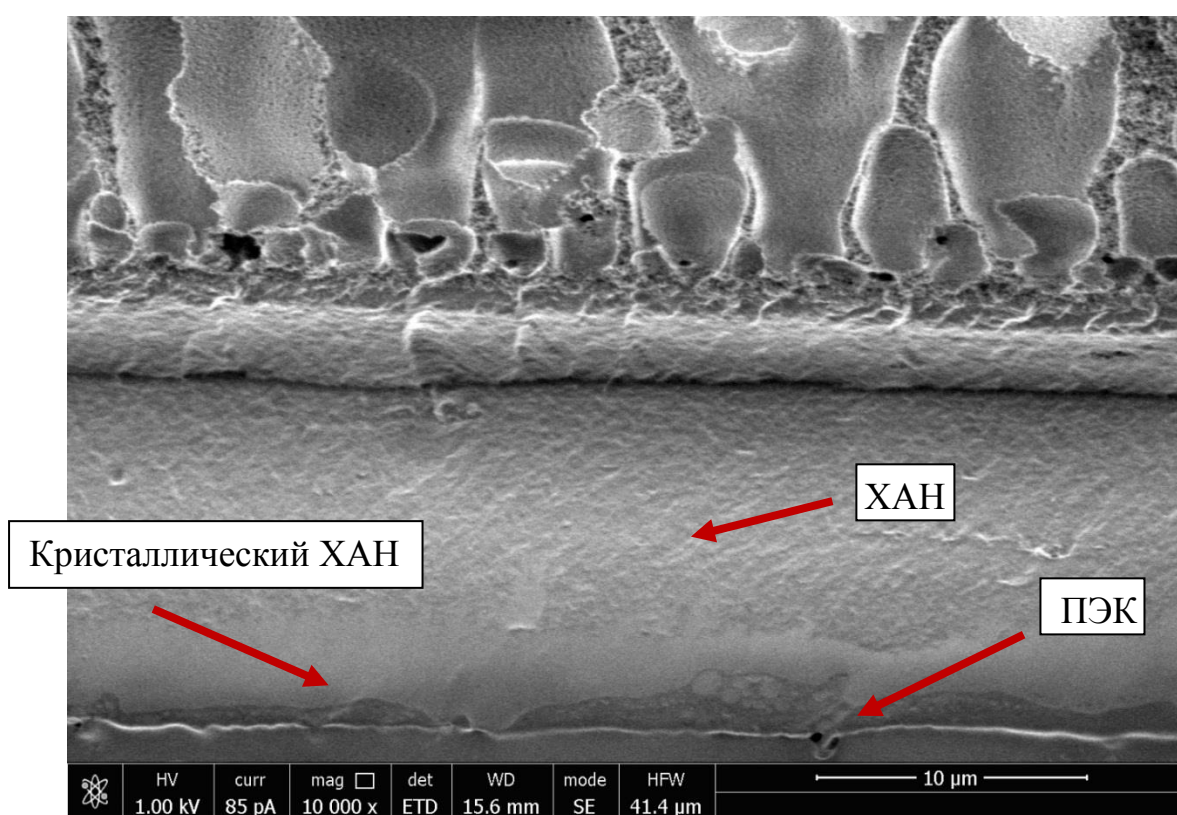


Рис. 5.12. РЭМ изображение пористой ПАИ-SO₂-ХАН-ПЭК-СЭЦ (на пористую основу ПАИ-SO₂ нанесен 2% раствор ХАН, затем на гель пленку нанесен 2% раствор СЭЦ. Степени замещения у ХАН и СЭЦ 80/80.

На рис.5.13. показаны РЭМ изображения различных участков пленки с разным увеличением. Включения, которые наблюдаются на рис.5.13.в связаны с процессом локальной кристаллизации ХАН.

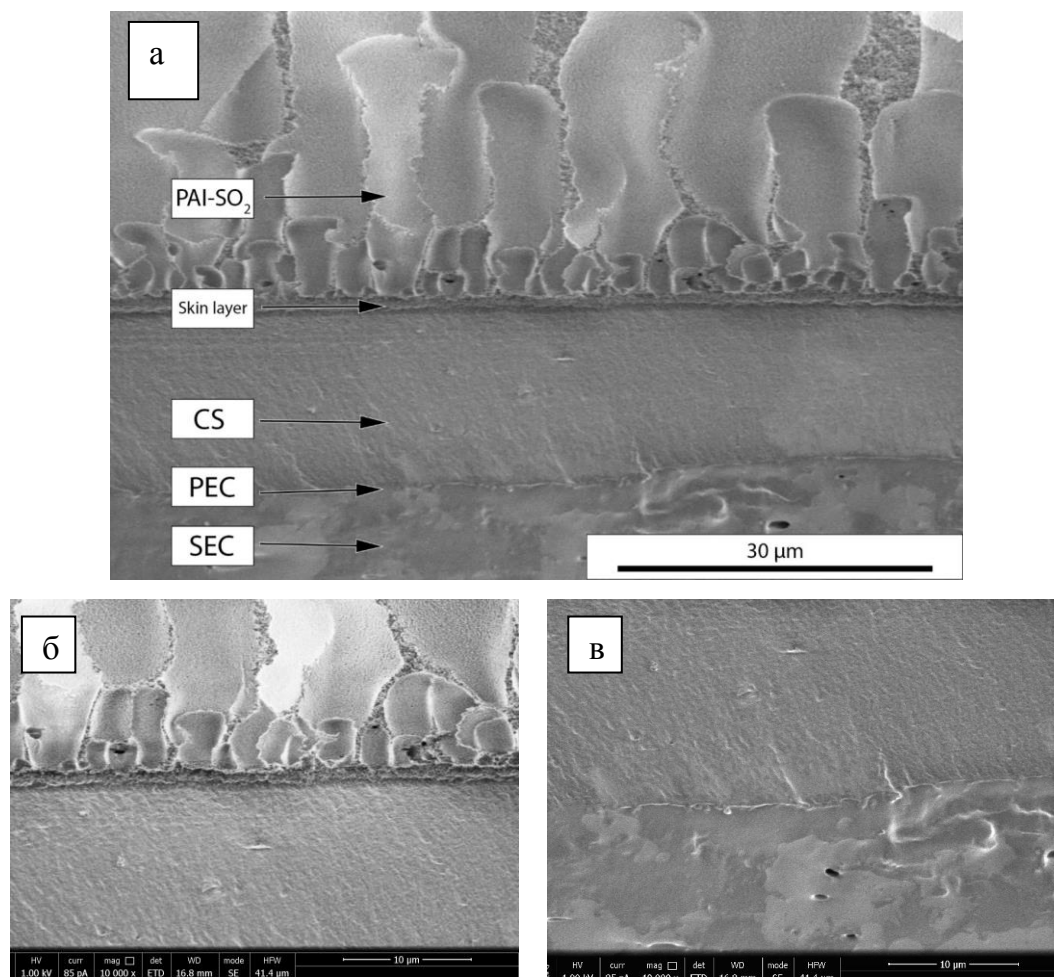


Рис. 5.13. РЭМ-изображение поперечного скола СЭЦ-ПЭК-ХАН/ПАИ-SO₂ подложки с разным увеличением: а - 1000х, б – 10000х., в – 10000х.

5.4. Элементный состав полиэлектролитного комплекса хитозан-сульфоэтилцеллюлоза в составе мембран по данным энерго-дисперсионного анализа

Как и в случае модельных пленок, доказательство формирования полиэлектролитного комплекса в составе мембраны на ПАИ подложке было проведено с помощью энерго-дисперсионного микроанализа. В качестве репера для анализа ПЭК мембран был использован элементный состав комплекса, образующегося при

смешивании растворов хитозана и сульфэтилцеллюлозы. Полиэлектrolитный комплекс образуется при взаимодействии противоположно заряженных ионогенных групп хитозана и целлюлозы, при определенных рН ПЭК выпадает в осадок и может быть получен в твердом состоянии. Фотографии ПЭК в твердом состоянии и в виде пленки, получаемой методом полива, представлены на рис. 5.14.

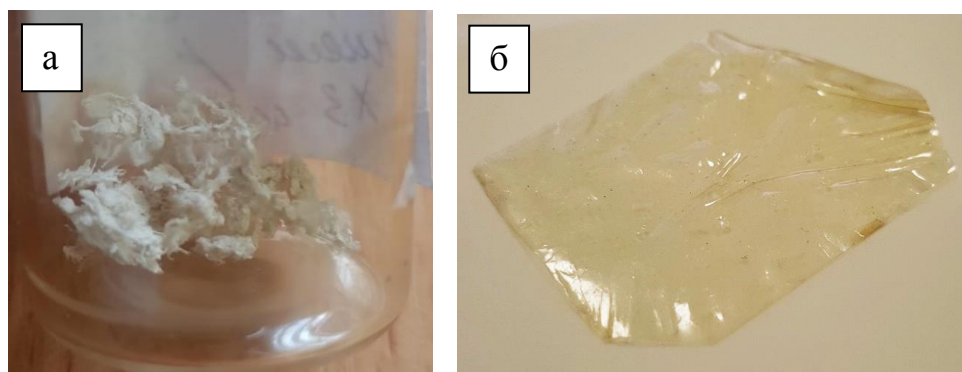
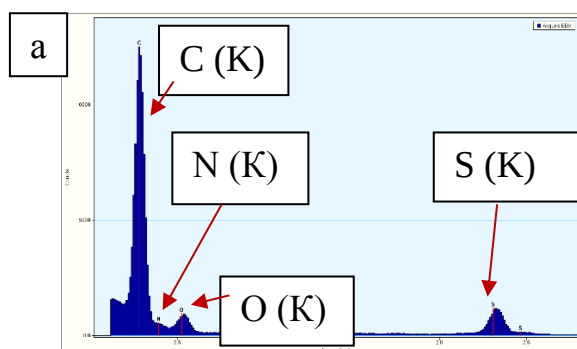


Рис.5.14. Фотографии ПЭК в виде порошка (а) и мембраной пленки, где ПЭК представлен в виде сплошной пленки (б)

Методом энерго-дисперсионного микроанализа был проанализирован элементный состав ПЭК в твердом состоянии. Интересным является соотношение атомов азота и серы, поскольку оно позволяет оценить соотношение связанных молекул полимеров при известных соотношениях ионогенных групп. Азот входит в состав аминогрупп хитозана, сера – в состав сульфогрупп целлюлозы. Элементный анализ, полученный от ПЭК в осадке, показал, что содержание азота N (К) и серы S (К) отличается почти в 2 раза (Рис.5.15). При этом следует учитывать, что эти данные верны для образования ПЭК при смешении растворов ХАН и СЭЦ с соотношением ионогенных групп 80 на 80 (то есть на каждую группу SO_3^- приходилось по одной группе NH_3^+).



б Элементный состав ПЭК ХАН/СЭЦ:

Элемент	Весовые %	Атомные %	Погрешность %
C(K)	91.46	94.31	0.3
N(K)	2.58	2.28	0.06
O(K)	2.84	2.2	0.04
S(K)	3.1	1.2	0.03

Рис. 5.15. Энерго-дисперсионный микроанализ ПЭК ХАН/СЭЦ (а) и таблица элементного состава (б)

ПЭК хитозана и сульфэтилцеллюлозы в твердом состоянии анализировался с помощью сканирующей электронной микроскопии, ПЭМ-изображения приведены на рис. 5.16.

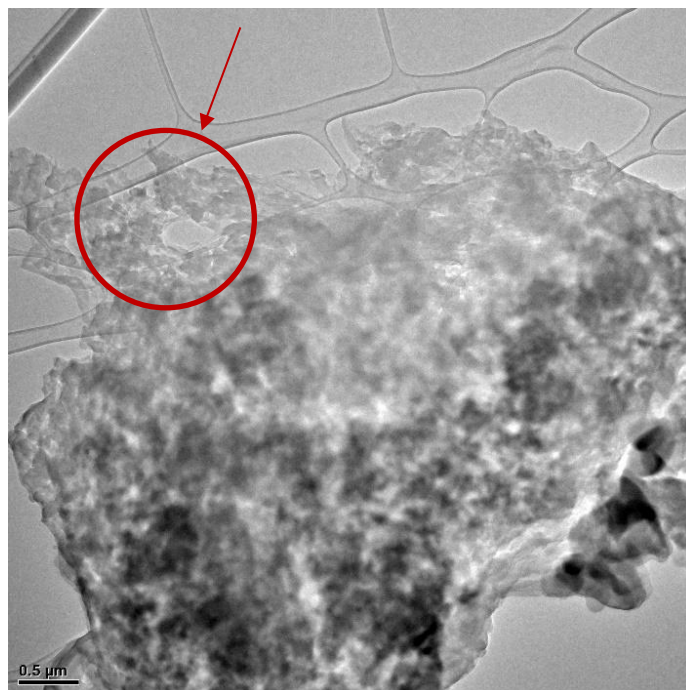


Рис.5.16. ПЭМ изображение ПЭК ХАН/СЭЦ

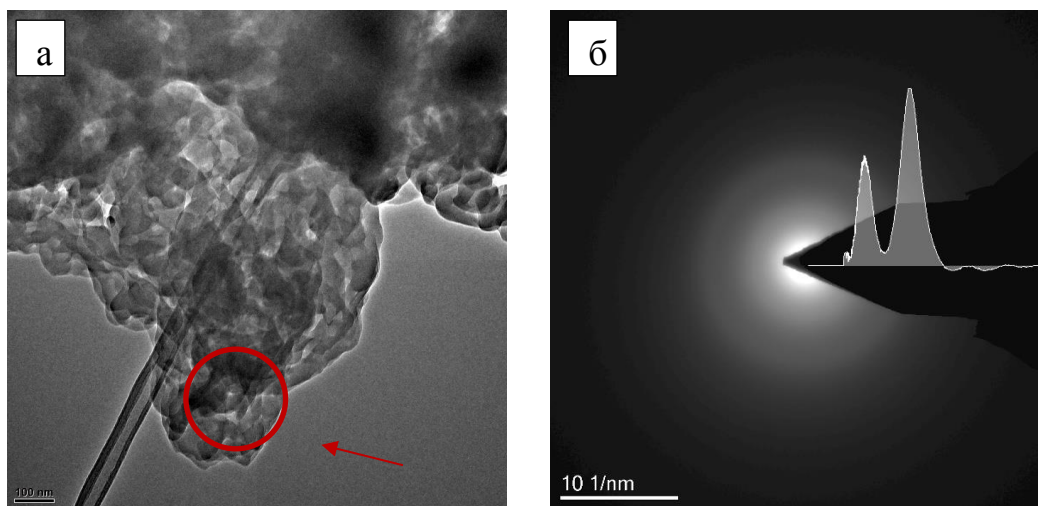


Рис.5.17. Дифракционная картина, полученная от выделенной области образца ПЭК, ХАН/СЭЦ

Дифракционные картины были получены от областей диаметром 2 мкм на краях образца (Рис.5.17). Для всех образцов дифракционные картины свидетельствуют о том, что структура ПЭК хитозан/целлюлоза аморфна. Определяемые максимумы

дифракционных картин на фоне диффузного гало соответствуют межплоскостным расстояниям 2.14 Å и 1.12 Å.

Полученные соотношения элементов ПЭК в твердом состоянии были использованы при анализе ПЭК мембран. Данные энергодисперсионного микроанализа мембран с тем же соотношением ионогенных групп в составе мультислойной пленки коррелируют с данными по ПЭК в твердом состоянии (Рис.5.18)

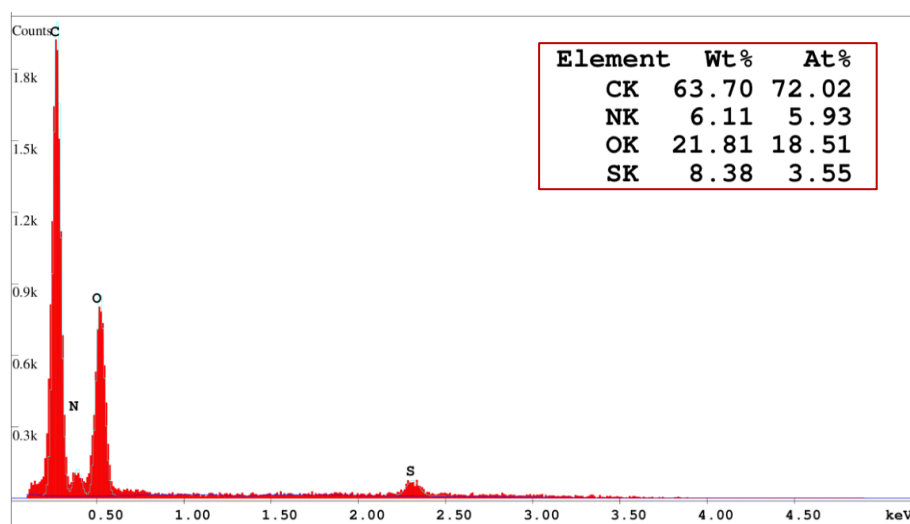


Рис. 5.18. ЭДС спектры от ПЭК слоя, полученные в РЭМ микроскопе.

Соотношение азота и серы по весовым процентам составляет 1,9 для ПЭК в твердом состоянии и 1,7 для ПЭК в составе мембраны. Это позволяет говорить об эффективном образовании ПЭК в процессе получения мембраны методом полива.

5.5. Анализ дефектности пленок после формирования слоевой структуры

В процессе формирования мембраны и области полиэлектролитного комплекса, определяющего первапорационные характеристики мембраны, важным фактором является получение сплошного бездефектного слоя полимера, покрывающего скин-слой подложки, на котором будет формироваться область ПЭК. В модельных пленках процесс получения всей мультислойной композиции проводился в чашке Петри, которая имеет гладкую поверхность. В процессе формирования мембраны на ПАИ подложке с негладким скин-слоем основной задачей становится подбор объема полимерных слоев

для оптимизации задачи сглаживания поверхности скин-слоя и предотвращения расслоения полимерной матрицы при превышении оптимальных толщин полимерных слоев. На рис. 5.19. представлены изображения композитных мембран на пористых подложках со стороны слоя ХАН и со стороны слоя СЭЦ. Полученные пленки имеют равномерный рельеф поверхности верхнего полимерного слоя, что является необходимым условием формирования бездефектного ПЭК.

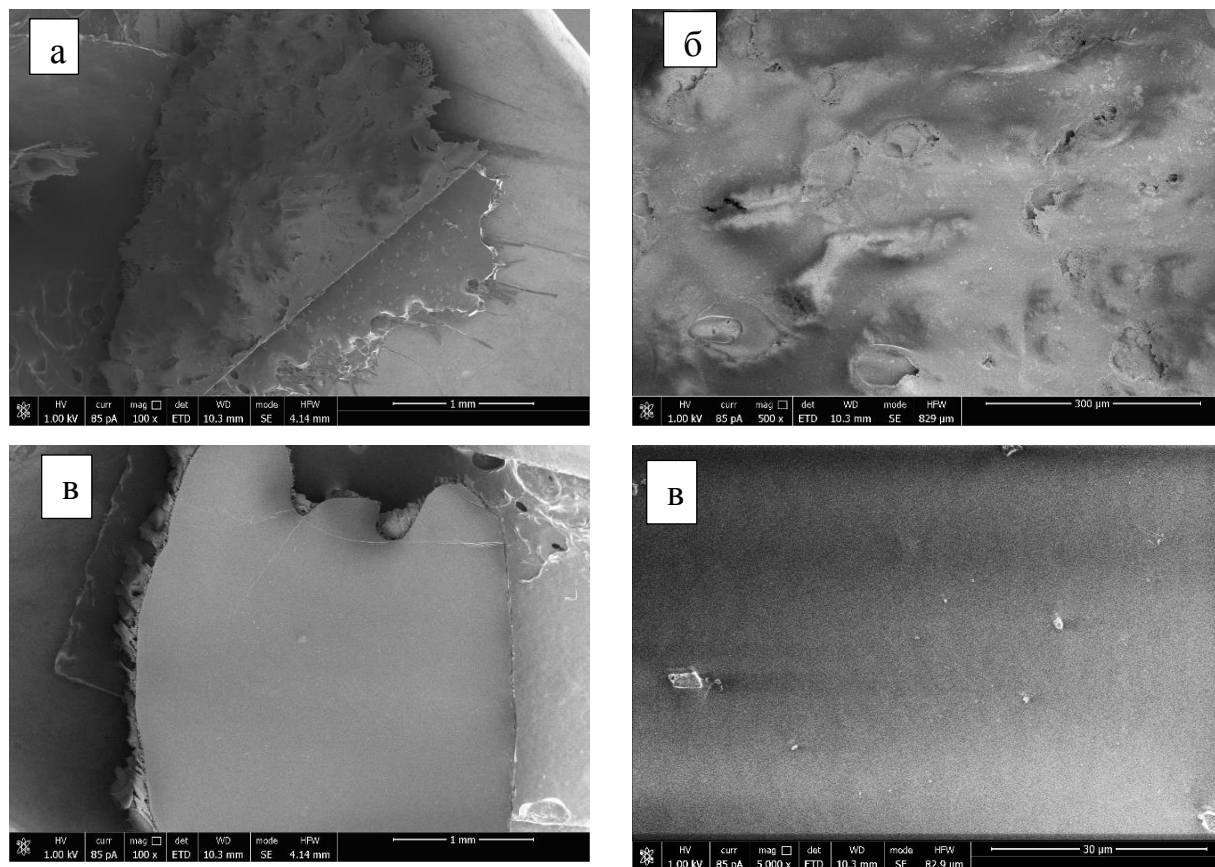


Рис. 5.19. РЭМ изображение поверхностей пленки СЭЦ-ПЭК-ХАН/ПАИ-SO₂: а, б – со стороны ПАИ, в,г – со стороны СЭЦ слоя.

На Рис.5.20. представлены изображения микроструктуры поверхности первапорационной мембраны на основе ХАН и ГУН. Так же наблюдается равномерная гладкая поверхность мембраны с равномерным рельефом поверхности несмотря на то, что рельеф исходной поверхности пористой ПАИ подложки сильно неравномерен.

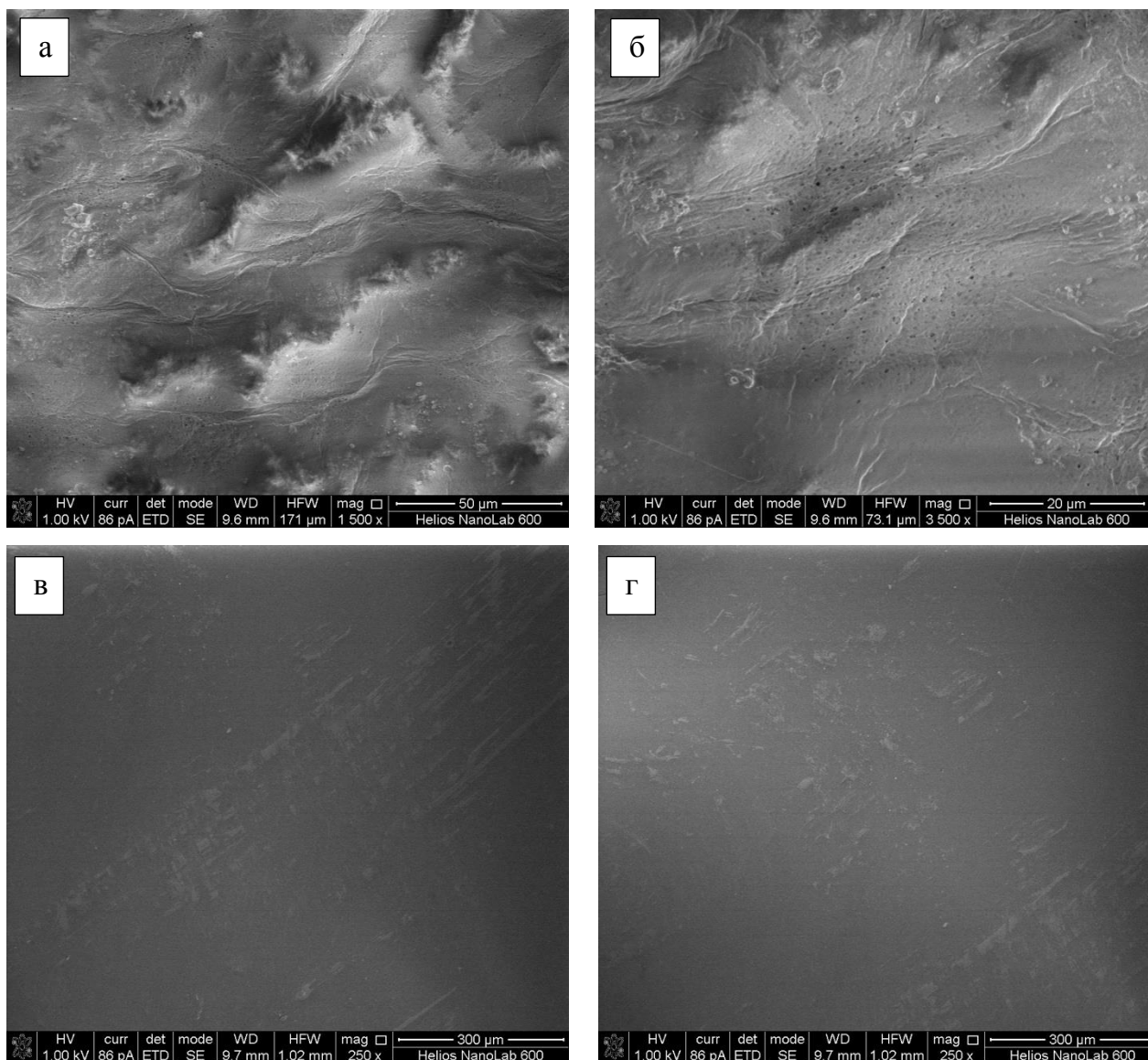


Рис.5.20. РЭМ изображение поверхности ГУН-ПЭК-ХАН/ПАИ-SO₂: а, б – со стороны ПАИ подложки, в, г – со стороны ГУН.

Результаты данных микроскопического анализа показывают, что полученные мембраны имеют микроструктуру, схожую с микроструктурой модельных пленок. Это позволяет ожидать формирования протяженных бездефектных областей полиэлектrolитного комплекса в составе мембран.

5.6. Рентгенофазовый анализ мембран на ПАИ подложках. Кристалличность мембран на ПАИ подложках

Как было показано в предыдущей главе, процесс формирования модельных симплексных мембран сопровождается конформационными изменениями полимерных молекул, формирующих полиэлектролитный комплекс, при этом происходит частичная кристаллизация хитозана.

На рис.5.21 представлены данные рентгеновского анализа мембран на промышленных подложках ПАИ совместно с рентгенограммами подложки (а) модельной пленкой без подложки (г). Видно, что на фоне аморфной структуры сложной системы подложка-мембрана наблюдается кристаллический мотив с теми же межплоскостными расстояниями, как и для симплексной мембраны.

По данным рентгеновского анализа, наблюдаются характерные пики для кристаллического хитозана. На фоне сигнала от аморфного составляющей мембраны, наблюдаются пики в области 10, 15, 20 и 22 градусов. Однако стоит отметить, что в системе регистрируется только дегидратированная фаза хитозана, в то время как в пленках модельного типа наблюдались одновременно две кристаллические фазы хитозана.

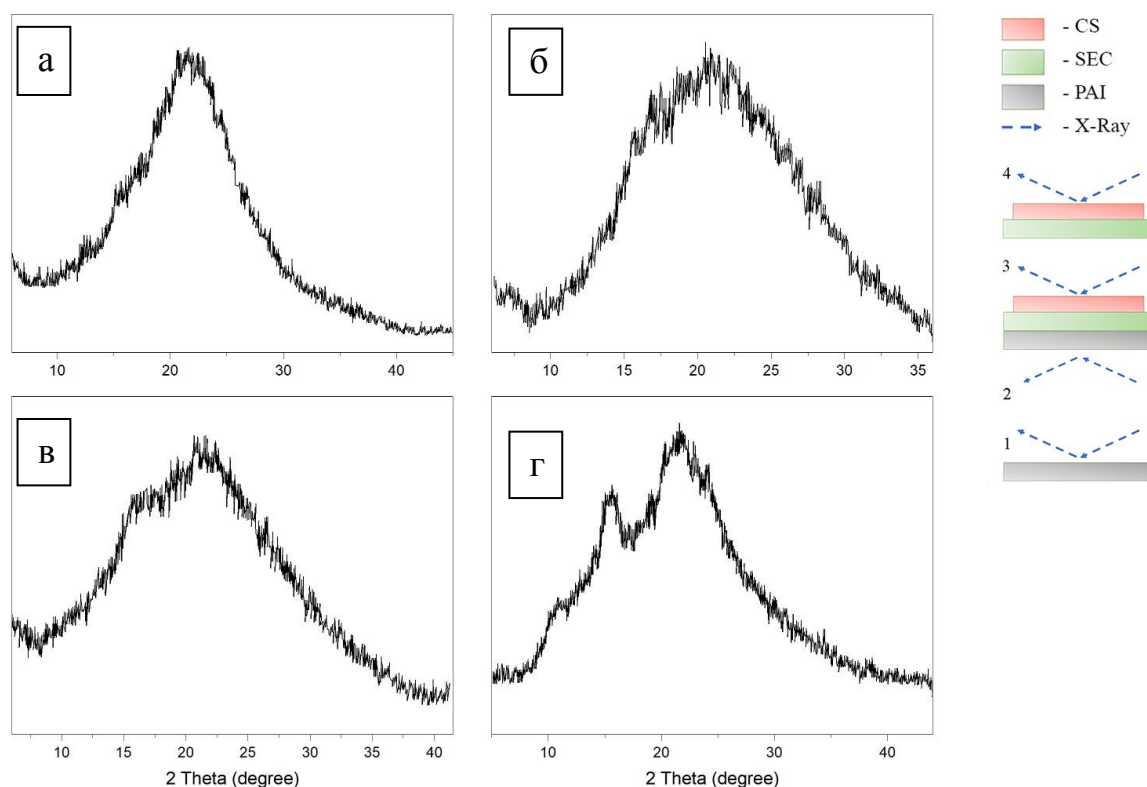


Рис. 5.21. Рентгенофазовый анализ от поверхности пленок: подложка ПАИ-SO₂ (а), мембрана ХАН_{0.8}-ПЭК_{0.8}-СЭЦ_{0.8}/ПАИ-SO₂ со стороны подложки ПАИ-SO₂ (б), мембрана ХАН_{0.8}-ПЭК_{0.8}-СЭЦ_{0.8}/ПАИ-SO₂ со стороны ХАН (в) и ХАН_{0.8}-ПЭК_{0.8}-СЭЦ_{0.8} пленки со стороны отмытого слоя СЭЦ (г).

Как показано на рис.5-21, на кривой г определяются 3 широких отражения на $2\theta = 15^\circ$, 20° и 23° . Межплоскостное расстояние этих отражений ($d_1 = 0,582$ Нм, $d_2 = 0,435$ Нм, $d_3 = 0,377$ Нм) совпадает с межплоскостными расстояниями молекулярной и кристаллической структуры безводной формы хитозана [68].

На кривой в рис.5.21. композитной мембраны можно увидеть менее отчетливые отражения по сравнению с отражениями на кривой г. Эти отражения указывают на упорядоченную структуру ХАН в мембране. В процессе образования ПЭК 0.8 "узлы" полимерной сети, образуются в результате электростатических взаимодействий ХАН 0.8 и СЭЦ 0.8. Эти узлы слоя ПЭК инициируют кристаллизацию слоя ХАН. Образование слоя ПЭК в модельной пленке (полученной на стеклянной пластине), сопровождается упорядочением цепей ХАН, в гидратированной или негидратированной модификации, в то время как образование такой же пленки на подложке ПАИ-SO₂ приводит только к безводной фазе ХАН [5] (рис.5.21).

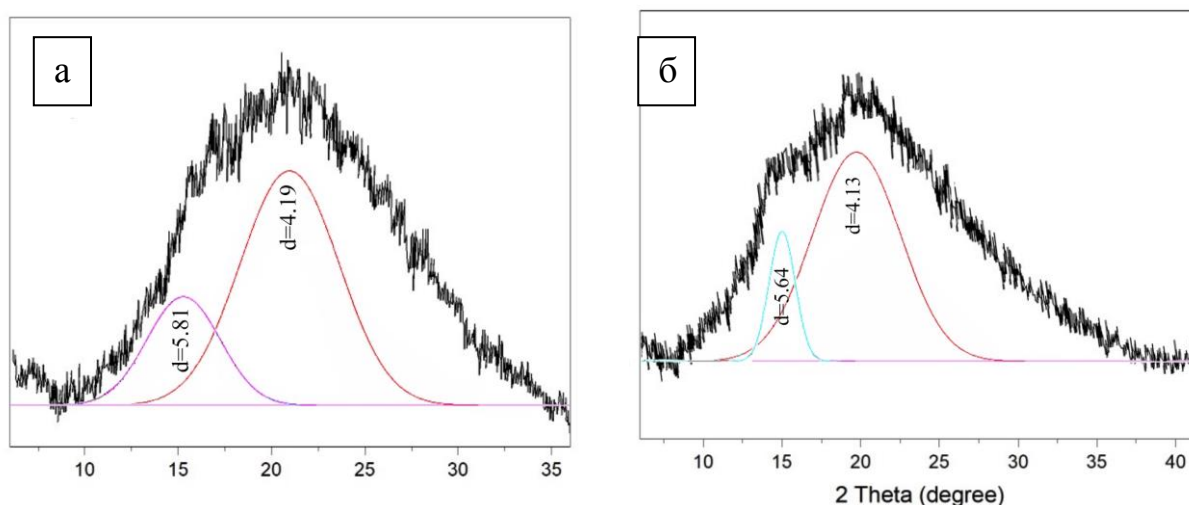


Рис. 5.22. Рентгенофазовый анализ от поверхности пленок ХАН_{0.8}-ПЭК_{0.8}-СЭЦ_{0.8}/ПАИ-SO₂: а - со сторон ПАИ-SO₂, б – со стороны ХАН.

Таким образом, если в модельных пленках наблюдались структурные перестройки между гидратированной и негидратированной формами хитозана, данные, полученные при рентгенографическом анализе мембран на ПАИ подложках говорят только о присутствии негидратированной формы хитозана.

Видно, что на фоне аморфной структуры сложной системы подложка-мембрана наблюдается кристаллический мотив с теми же межплоскостными расстояниями, как и

для модельной пленки. На рентгенограммах показаны углы $\theta = 15, 17$ и 23 градуса, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_1=0,582$ nm, $d_2=0,564$ nm, $d_3=0,419$ nm негидратированной формы хитозана.

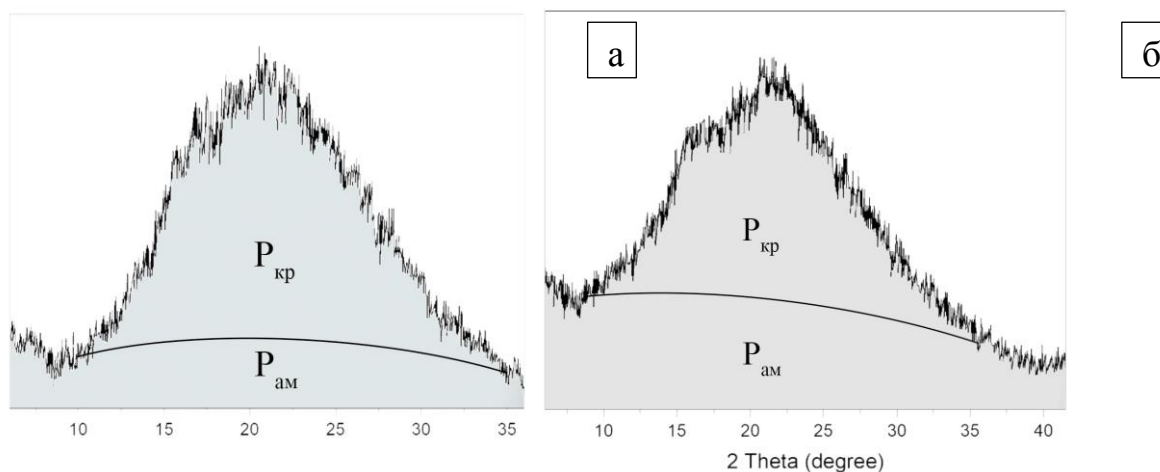


Рис. 5.23. Оценка соотношения аморфной и кристаллической фаз хитозана в мембранах $\text{ХАН}_{0,8}\text{-ПЭК}_{0,8}\text{-СЭЦ}_{0,8}/\text{ПАИ-SO}_2$

Оценка объема фазы кристаллического хитозана в мембранах $\text{ХАН}_{0,8}\text{-ПЭК}_{0,8}\text{-СЭЦ}_{0,8}/\text{ПАИ-SO}_2$ приведена в Таблице 4.

Таблица 4. Степень кристалличности фазы хитозана в мембранах на ПАИ подложках для композиций ХАН – ПЭК- ГУН и ХАН – ПЭК- СЭЦ

Образец	$P_{\text{кр}}$ (%)	$P_{\text{ам}}$ (%)
ПАИ-ХАН – ПЭК- ГУН	19,23	80,77
ПАИ-ХАН – ПЭК – СЭЦ	21,15	78,85

5.7. Первапорационные характеристики мембран на ПАИ подложках и их корреляция со структурными особенностями мембран

Перспективность получения первапорационных мембран на основе мультислойных пленок на промышленных подложках может быть корректно оценена только при проведении комплексного анализа состава и структурных особенностей

получаемых мембран с одновременным контролем их первапорационных характеристик. Известно, что сложной проблемой при формировании таких мембран является получение механически прочных и, одновременно, бездефектных пленок. Выбор технологии может быть сделан только при сопоставлении данных различных методов анализа.

Полученные выше данные о морфологии хитозан-содержащих модельных пленок и мембран на ПАИ подложках были сопоставлены с их транспортными характеристиками, исследованными в работе [69].

Физико-химические характеристики модельных пленок СЭЦ-ПЭК-ХАН представлены в таблице 5 и обобщены на рис.5.23. В таблице 6 приведены данные измерений параметров разделения водно-спиртовых смесей мембранами с различным составом и порядком нанесения полимерных слоев: селективность S_F^w , общий поток через мембрану J , концентрация компонентов смеси в растворе (X) (wt %) и концентрация в пермеате (Y) (wt %). Характеристики мембран на промышленных подложках ПАИ-SO₂ получены в работе [70].

Особенностью полученных пленок является их высокая селективность при содержании воды в разделяемой смеси не более 20%. При достижении содержания воды более 45 вес.% модельные пленки разрушались.

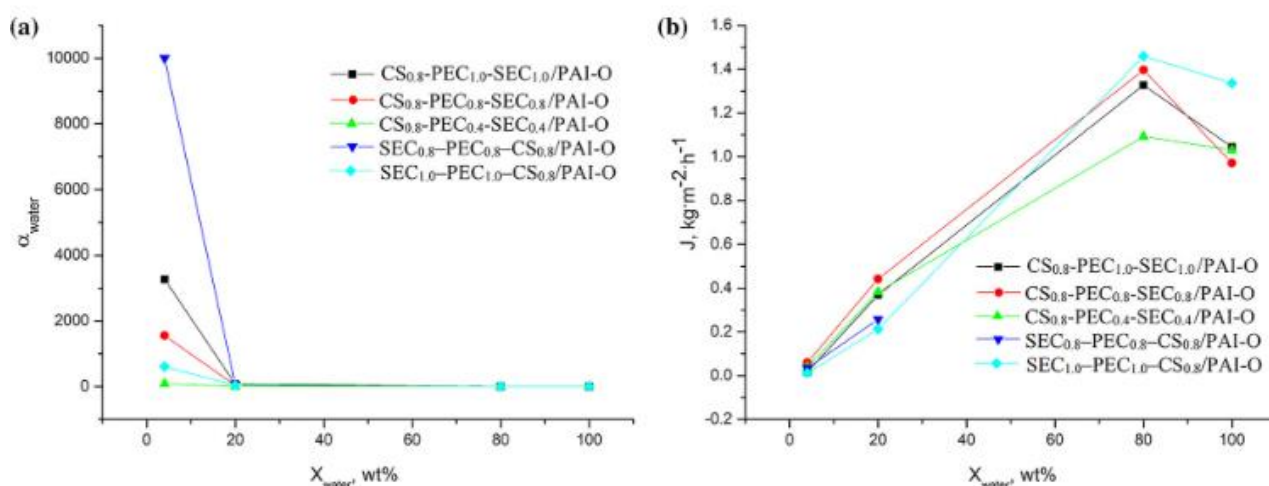


Рис. 5.24. Зависимость селективности α (a) и удельного потока через мембрану j (b) от процентного содержания воды в разделяемой смеси для мембран композиции ХАН/СЭЦ

Таблица 5. Первапорационные характеристики пленок ХАН/ПЭК/СЭЦ

Мембрана	X (фид), wt%		Y (пермеат), wt%		l, μm	J, $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	P, $\text{kg lm m}^{-2} \text{h}^{-1}$	α water
	Спирт	Вода	Спирт	Вода				
ХАН _{0,8} -ПЭК _{0,8} -СЭЦ _{0,8}	95.78	4.22	9.06	90.94	11.5	0.0042	0.048	228
	91.30	8.70	3.96	96.04	11.5	0.033	0.37	255
	87.34	12.66	21.79	78.21	11.5	0.0135	0.155	25
	74.01	25.99	23.32	76.68	11.5	0.67	7.7	9.4
	64.96	35.04	11.39	88.1	11.5	1.2	13	14
	56.89	43.11	33.65	66.35	11.5	0.68	7.8	2.6

При разделении водно-спиртовых растворов: этанол/вода и пропанол/вода было показано, что для полученных мембран на подложках ПАИ-SO₂ при разделении растворов с содержанием воды более 20 весовых процентов. В то же время большая величина общего потока через мембрану в этих измерениях свидетельствует о бездефектности пленок в целом. Отсутствие дефектов подтверждается нашими данными электронно-микроскопического анализа поверхности и поперечных сколов пленок на подложках ПАИ-SO₂. Бездефектные пленки были получены для разной последовательности нанесения слоев хитозан/сульфоэтилцеллюлоза. В данной области концентраций воды в разделяемой смеси регистрируется минимальная скорость разделяемой смеси через мембрану (Рис.5.24).

Наблюдается большое различие в селективности и величине потока от соотношения ионогенных групп в полимерах при разделении растворов с содержанием воды в растворе больше 20 весовых процентов: наиболее эффективны мембраны с соотношением ионогенных групп ХАН 08 СЭЦ 08. Большую селективность демонстрируют пленки, у которых первым слоем является хитозан.

Эти данные находятся в согласии со структурной информацией, полученной в ходе данного исследования. Проведенный нами анализ показал, что пленки с соотношением ионогенных групп ХАН 08 СЭЦ 08 имеют наиболее выраженный и объемный ПЭК слой, также как при нанесении хитозана первым слоем в пленке приводило к формированию однородных протяженных слоев ПЭК.

Таким образом, На основании полученных структурных данных можно предложить следующую модель распределения фаз полимеров в модельных пленках и пленках на ПАИ подложках (Рис.17):

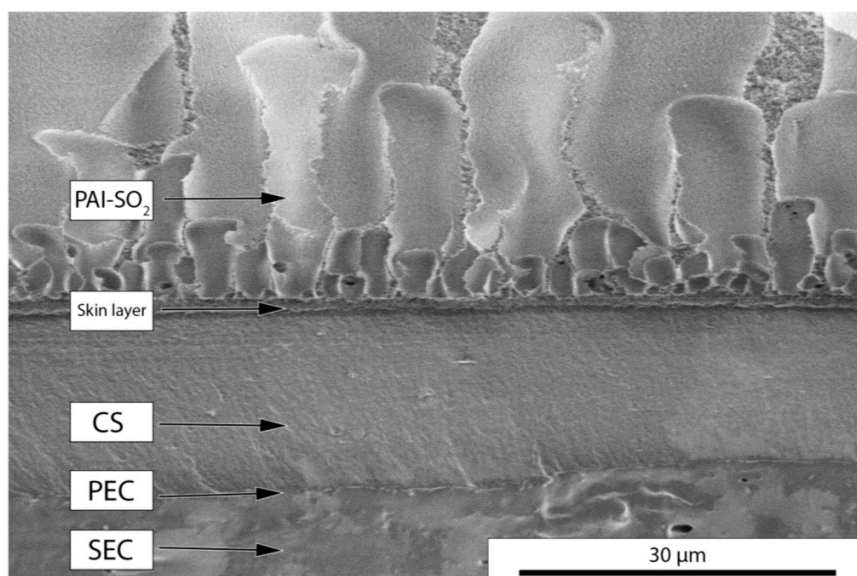


Рис.5-25 РЭМ микроскопия низкого ускоряющего напряжения от поперечного скола СЭЦ0.8-ПЭК-Х30.8/ПАИ-SO₂ мембраны

На плотном скин-слое полиамид-имидной подложки, ограничивающем пористую часть подложки от полимерного композита, расположен слой хитозана, имеющий аморфную структуру. Фаза кристаллического хитозана формируется между областью аморфного хитозана и областью полиэлектролитного комплекса. Слой полиэлектролитного комплекса примыкает к слою полианиона (гиалуроновой кислоты или сульфэтилцеллюлозы). Максимально детально визуализировать слоевую организацию получаемого сложного композита удалось для мембран на подложках ПАИ для композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ.

Можно обобщить роль каждого из слоев в исследованных мембранах (Табл.4)

Свойства мембран зависят как от порядка нанесения слоев, так и от соотношения ионогенных групп полиионов пленки.

Таблица 4. Роль полимерных слоев мембраны в процессе первапорации

Название слоя	Роль в процессе ПВ
ПАИ подложка	- Жесткость мембраны - Минимизации сопротивления транспорту пара разделяемых компонентов - Предотвращение капиллярной конденсации
Skin слой	Неселективный слой подложки, на который наносятся тонкие селективные слои пленки
Хитозан (поликатион)	Основной компонент мембраны
Кристаллический хитозан	Препятствует избыточному набуханию мембраны, и, следовательно, потере селективности
Полиэлектролитный комплекс	За счет формирования набухшей полимерной сетки происходит перенос молекул через мембрану со скоростями, зависящими от размера молекул
Полианионы	Основной компонент мембраны

5.8. Краткие выводы к главе 5

- Показано, что на микроструктуру мембран на ПАИ подложках влияет порядок нанесения слоев полимеров и степень замещения ионогенных групп контактирующих полиионов. Наиболее упорядоченный слой ПЭК формируется в случае использования СЭЦ 0.8 и ХАН 0.8.

- Получены данные о слоевой организации полиморфных фаз хитозана в полимерном композите. Наиболее детально визуализировать слоевую организацию получаемого сложного композита удалось для мембран на подложках ПАИ для композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ.

- Выявлено присутствие кристаллической фазы хитозана в безводной форме. Определена степень кристалличности формируемых мембран

- Фаза кристаллического хитозана может быть описана в рамках фазы с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.9 \text{ \AA}$, $b = 17.0 \text{ \AA}$, $c = 10.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$ (ромбическая ячейка)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Первапорационные симплексные мембраны на основе хитозана обладают высокими селективными характеристиками при разделении смесей вода, этанол, изопропанол, вода-этанол, в частности при разделении смесей, содержащих до 5% воды, коэффициент разделения достигает 1 в результате чего получается абсолютированный спирт.

Формирование мембраны методом послойного нанесения полимеров с ионогенными группами позволяет сформировать на интерфейсе взаимодействия сплошной слой из полиэлектролитов за счет взаимодействия поликатионов и полианионов растворов. Однако подтверждение процесса формирования слоя, его кристалличности, микроструктуры, а также слоистости конечной мембраны, не возможно без структурных исследований. В работе были рассмотрены два типа комплексообразования между исходными полимерами: с участием сульфогрупп и с участием карбоксильных групп. Результаты исследования показали, что формирование ПЭК происходит в обоих случаях, однако его толщина и морфология отличается в первую очередь за счет скорости образования сплошного слоя. Отдельно стоит отметить, что удалось определить новый слой из кристаллического хитозана, наличие которого существенно влияет на селективные свойства готовой мембраны. На основе полученных пленок было получены первапорационные пленки промышленного типа, готовые к применению.

Результаты проведенных исследований позволили

1. Определить условия формирования полиэлектролитного комплекса в симплексной мембране.
2. Подтвердить наличие сплошного полиэлектролитного комплекса в мультислойной полимерной системе на основе ХАН.
3. Изучить характер формирования ПЭК комплекса, его морфологию и структуру.
4. Проанализировать возможности формирования комплекса в зависимости от используемых полианионных полимеров.
5. Провести количественный и качественный анализ получаемых слоистых систем.

6. Определить взаимосвязь между структурой и свойствами композитных первапорационных пленок на основе полиэлектролитов хитозана.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Разработаны и применены новые подходы к изучению мультислойных систем, где используется близкие по структуре полимеры. Проведен количественный анализ процесса взаимодействия электронного излучения с образцом, определены необходимые экспериментальные условия.
2. Показано, что при взаимодействии поликатиона хитозана с полианионами КАР, АГ и СЭЦ устойчиво формируется ПЭК слой. Выявлено, что формирование сплошного ПЭК слоя возможно при эквимольном смешении двух полимеров.
3. Показано, что применение комплекса методов структурного анализа, включающего растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию и рентгено-дифракционный анализ, впервые позволило охарактеризовать и визуализировать внутреннее строение мультислойных хитозан-содержащих полимерных композитов.
4. Получена зависимость физико-химических характеристик композитов ХАН-ПЭК-СЭЦ/ПАИ от способа приготовления композита и степени замещения активных групп полимера.
5. Впервые показано, что формирование нескольких полиморфных модификаций хитозана в слоях первапорационной пленки влияет на высокую селективность мембраны, в то время как ПЭК слой отвечает за разную скорость диффузии молекул.
6. Наиболее упорядоченный слой ПЭК формируется в случае СЭЦ 0.8. В такой же ситуации мембраны наиболее селективны при разделении 96% раствора этанола, но при этом малопроницаемы. Бездефектный высокоупорядоченный и селективный слой ПЭК 0.8 реализуется только в относительно толстых диффузионных слоях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение	Полное название
ХАН	Хитозан
СЭЦ	Сульфозтилцеллюлоза
ГУН	Гиалуроновая кислота
ПВ	Первапорация
ВРЭМ	Высокоразрешающая электронная микроскопия
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ЭДРМА	Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ
ПЭК	Полиэлектролитный комплекс
ПАИ	Поли амид имид
КАР	Каррагинан
АГ	Альгиновая кислота

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Svetlana V Kononova, Elena V Kruchinina, Valentina A Petrova, Yulia G Baklagina, Vera V Klechkovskaya, Anton S Orekhov, Elena N Vlasova, Elena N Popova, Galina N Gubanova, Yury A Skorik Pervaporation membranes of a simplex type with polyelectrolyte layers of chitosan and sodium hyaluronate // Carbohydrate polymers, 2019, 209, 10-19
2. Орехов А.С., Архарова Н.А., Кононова С.В., Ключковская В.В. Низковольтная растровая электронная микроскопия и элементный микроанализ границы раздела мультислойного полимерного композита // Кристаллография, 2018, том 63, No 5, с. 1–5.
3. Баклагина Ю. Г., Ключковская В. В., Кононова С. В., Петрова В. А., Пошина Д.Н., Орехов А.С., Скорик Ю. А. Полиморфные модификации хитозана // Кристаллография, 2018, том 63, No 3, с. 341–352.
4. Svetlana V Kononova, Elena V Kruchinina, Valentina A Petrova, Yulija G Baklagina, Kira A Romashkova, Anton S Orekhov, Vera V Klechkovskaya Polyelectrolyte complexes of sulfoethyl cellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes // Cellulose, 2018, 25, 12, pp. 7239-7259
5. Орехов А.С., Ключковская В.В., Кононова С.В. Низковольтная растровая электронная микроскопия в исследовании мультислойных полимерных систем // Кристаллография, 2017, том 62, No 5, с. 735–740
6. Kononova S.V., Kruchinina E.V., Petrova V.A., Baklagina Y.G., Romashkova K.A., Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Skorik Y.A. Two-Ply Composite Membranes with Separation Layers from Chitosan and Sulfoethylcellulose on a Microporous Support Based on Poly(diphenylsulfone-N-phenylphthalimide) // Molecules 2017, 22(12), 2227.
7. Петрова В.А., Орехов А.С., Черняков Д.Д., Баклагина Ю.Г., Романов Д.П., Кононова С. В., Володько А. В., Ермак И. М., Ключковская В. В., Скорик Ю. А. Получение и анализ структуры мультислойных композитов на основе полиэлектролитных комплексов // Кристаллография, 2016, том 61, No 6, с. 910–918
8. Баклагина Ю. Г., Кононова С. В., Петрова В. А., Кручинина Е. В., Нудьга Л.А., Романов Д. П., Ключковская В. В., Орехов А. С., Богомазов А. В., Архипов С. Н. Изучение полиэлектролитных комплексов хитозана и сульфоэтилцеллюлозы // КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2013, том 58, No 2, с. 268–275

ЛИТЕРАТУРА

1. Краюхина М. А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А. // Успехи химии. 2008. Т. 7. № 9. С.854.
2. Salmon S., Hudson S.M. // J.M.S.-Rev.Macromol.Chem.Phys. 1997. С 37. № 2. Р. 199.
3. H. Thielking, E.-A. Klohr, W. Koch, H. Dautzenberg, H.-H. Schwarz, S. Knop, W.-M. Kulicke, Simplex membrane, for separation of water from organic materials, contains at least one sulfoalkyl group containing cellulose ether polyanion as anionic component, DE 19837673 A1, 2000.
4. N. Scharnagl, K.V. Peinemann, A. Wenzlaff, H.H. Schwarz, R.D. Behling, Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes, J. Membr. Sci., 113 (1996) 1–5.
5. H.-H. Schwarz, D. Paul, R. Apostel, Pervaporation auf Symplexmembranen, Filtrieren and Separieren, 6 (1993) 309–311.
6. G. Petzold, S. Schwarz, Dye removal from solutions and sludge's by using polyelectrolytes and poly-electrolyte-surfactant complexes, Separ. and Purif. Technol., 51 (3) (2006) 318 – 324.
7. H.-H. Schwarz, K. Richau, E.-M. Jacob, D. Paul, M. Hahn, W. Wagenknecht, I. Schroter, N. Radke, H. Rodicker, E. Oschatz, H. Schubert, Verwendung von symplexmembranen fuer die pervaporation, Pat. DD292846 (A5) 1991.
8. U. Oertel, M. Raetzsch, H. Buchhammer, G. Petzold, S. Schwarz, F. Neeffe, R. Tolkmitt, B. Hoenel, M. Oelmann, Method for preparation of cationically-modified filter beds, Pat. 280257 DDR, 1990.
9. H.-H. Schwarz, Pervaporation properties of SYMPLEX composite membranes, 34-th IUPAC Int. Symp. Macromol. Prague (1992) 692.
10. N. Scharnagl, H.-H. Schwarz, D. Paul, K. Richau, R. Apostel, G. Frigge, Polyelectrolyte composite membrane, WO 4229530 Germany, 1994.
11. Кононова С. В. Мультислойные газоразделительные и первапорационные мембраны на основе ароматических полиамидоимидов: диссертация к.х.м. ИВС РАН, Санкт-Петербург, 2005
12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел// Гостехиздат. – 1952. – С. 589.

13. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. // М.: Научный мир. – 2009. – С. 384.
14. Michler G.H. Electron microscopy of polymers// Springer. – 2008. – P. 473.
15. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография// М.:Изд-во АН СССР. – 1956. –С. 314.
16. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах// М.:Изд-во АН СССР. – 1963 – С. 372.
17. Hosemann R., Bagchi S. Direct analysis of diffraction matter//Amsterdam, the Netherlands: North-Holland. – 1962. – С. 734.
18. Manjunath B., Venkataraman A., Stephen T. The effect of moisture present in polymers on their X-ray diffraction patterns// J. of Applied Polymer Science. – 1973. – V. 17. – P. 1091-1099.
19. Kubel C., Gonzalez-Ronda L., Drummy L., Martin D. Defect-mediated curvature and twisting in polymer crystals// J PHYS ORG. – 2000. – V. 13. – P. 816-829.
20. Ke X., Bittencourt C. and Van Tendeloo G. Possibilities and limitations of advanced transmission electron microscopy for carbon-based nanomaterials// Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2000. – V. 6. – P. 1541-1557.
21. Tosaka M., Kamijo T., Tsuji M., Kohjiya S., Ogawa T., Isoda S., Kobayashi T. High-resolution transmission electron microscopy of crystal transformation in solution- grown lamellae of isotactic polybutene-1// Macromolecules. – 2000. –V. 33 – P. 9666- 9672.
22. Butler J., Joy. D, Bradley G., Krause S. Low-voltage scanning electron microscopy of polymers// Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 1781-1790.
23. Wuhrer R. and Moran K. Low-voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities// IOP conference series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 109. – P. 1-14.
24. Stokes D. Environmental scanning electron microscopy for biology and polymer science// Microscopy and Analysis. – 2012. – V.1. – P.67-71.
25. Fazita N., Jayaraman K., Bhattacharyya D., Hossian S., Haafiz M., Khalil A. Disposal options of Bamboo fabric-reinforced poly(lactic) acid composites for sustainable packaging: biodegradability and recyclability// Polymers. – 2015. – V.7. – P.1476-1496.
26. Frank L., Hovorka M., Mikmekova S., Mikmekova E., Mullerova I., Pokorna Z. Scanning electron microscopy with samples in an Electric field// Materials. – 2012. –V.5. – P. 2731- 2756.

27. Raabe D., Chen N., Chen L. Crystallographic texture, amorphization, and recrystallization in rolled and heat treated polyethylene terephthalate (PET)// Polymer. – 2004. – V.45. – P. 8265-8277.
28. Nijenhuis J., Dadivanyan N. and Gotz D. Metals and polymers under mechanical stress: ray texture analysis with the use of a tensile stage// Acta physica polonica A. – 2016. – V.130. – P.894-897.
29. Bohn A., Fink H.-P., Ganster J., Pinnow M. X-ray texture investigations of bacterial cellulose// Macromolecular chemistry and physics. – 2000. – V. 201. – P. 1913-1921.
30. Fosnaric M., Igli A., Kroll D., May S. Monte Carlo simulation of a polymer confined within a fluid vesicle// Soft Matter. – 2013. – V.9. – P.3976-3984.
31. Manka A., Nowicki W., Nowicka G. Monte Carlo simulations of a polymer chain conformation. The effectiveness of local moves algorithms and estimation of entropy// J. Molecular Modelling. – 2013. – P.3659-3670.
32. Revilla –López, G. Modeling biominerals formed by apatites and DNA / G. Revilla –López, J. Casanovas, O. Bertran, P. Turon, J. Puiggali, C. Alemán // Biointerphases. – 2013. – V. 8. – N 10. – P. 1-15.
33. Streeter I., Deleeuw N. Binding of glycosaminoglycan saccharides to hydroxyapatite surfaces: a density functional theory study // Proc. R. Soc. A. – 2011. – V. 467. – P. 2084-2101.
34. Hestrin S., Asschner M., Mager J. Synthesis of cellulose by resting cells of *Acetobacter xylinum*// Nature. – 1947. – V.159. – P.64-65.
35. Brown R.M., Jr. The biosynthesis of Cellulose// J. Macromol. Sci. A. – 1996. – V. 33. – P. 1345-1373.
36. New insights into subsurface imaging of carbon nanotubes in polymer composites via scanning electron microscopy// Nanotechnology. - 2015. – V.26. – P.1-12.
37. Chen P., Cho S., Jin H. Modification and applications of bacterial celluloses in polymer science// Macromolecular Research. – 2010. – V.18. – P. 309-320.
38. Guhados G., Wan W., Hult J. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy// Langmuir. – 2005. – V. 21. - P. 6642-6646.
39. Guibal E. // Separation Purification Technology. 2004. V. 38. № 1. P. 43.

40. *Kritchenkov A.S., Andranovitš S., Skorik Y. A.* // Russian Chem. Rev. 2017. V. 86. № 3. P. 231.
41. *Berezin A.S., Lomkova E.A., Skorik Y.A.* // Russian Chem. Bull. 2012. V. 61. № 4. P. 781.
42. *Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.S. et al.* // Progress Polymer Sci. 2014. V. 39. № 9. P. 1644.
43. *Kiroshka V.V., Petrova V.A., Chernyakov D.D. et al.* // J. Mater. Sci: Materials in Medicine. 2016. V. 28. № 1. P. 21.
44. *Younes I., Rinaudo M.* // Marine Drugs. 2015. V. 13. № 3. P. 1133.
45. *Kumirska J., Czerwicka M., Kaczyński Z. et al.* // Marine Drugs. 2010. V. 8. № 5. P. 1567.
46. *Ogawa K., Yui T., Okuyama K.* // Int. J. Biological Macromolecules. 2004. V. 34. № 1-2. P. 1.
47. Орехов С.В., Авилов А.С., Семилетов С.А., Янсон Т.И. Изучение атомной структуры пленок сплава $\text{Al}_{10}\text{Ge}_{86}$ Мп0,4, полученных импульсной лазерной возгонкой // Кристаллография. 1989. Т. 34. С. 1049-1059.
48. *Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T. et al.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5849.
49. *Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 41. № 3. P. 237.
50. *Sakurai K., Takagi M., Takahashi T.* // Sen'i Gakkaishi. 1984. V. 40. № 7. P. T246.
51. *Ogawa K., Yui T.* // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 1993. V. 57. № 9. P. 1466.
52. *Takara E. A., Marchese J., Ochoa N. A.* // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 132. P. 25.
53. *Samuels R. J.* // J. Polymer Sci: Polymer Physics Edition. 1981. V. 19. № 7. P. 1081.
54. *Sakurai K., Shibano T., Kimura K. et al.* // Sen'i Gakkaishi. 1985. V. 41. № 9. P. T361.
55. *Ogawa K., Hirano S., Miyanishi T. et al.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 973.
56. *Yui T., Imada K., Okuyama K. et al.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 26. P. 7601.

57. Mazeau K., Winter W. T., Chanzy H. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 26. P. 7606.
58. Cartier N., Domard A., Chanzy H. // *Int. J. Biological Macromolecules*. 1990. V. 12. № 5. P. 289.
59. Chanzy H., Excoffier G., Guizard C. // *Carbohydrate Polymers*. 1981. V. 1. № 1. P. 67.
60. Guizard C., Chanzy H., Sarko A. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 1. P. 100.
61. Guizard C., Chanzy H., Sarko A. // *J. Mol. Biol.* 1985. V. 183. № 3. P. 397.
62. Naito P.-K., Ogawa Y., Sawada D. et al. // *Biopolymers*. 2016. V. 105. № 7. P. 361.
63. Naito P.-K., Ogawa Y., Kimura S. et al. // *J. Polymer Sci. B: Polymer Physics*. 2015. V. 53. № 15. P. 1065.
64. Ogawa Y., Kimura S., Saito Y. et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2012. V. 90. № 1. P. 650.
65. Horikawa Y., Sugiyama J. // *Cellulose*. 2008. V. 15. № 3. P. 419.
66. Orekhov S.V., Avilov A.S. Precision intensity measurements in electron diffraction//XII European crystallogr. meeting. Moscow. 1989. V.3. P. 136.5.
67. Ogawa K., Inukai S. // *Carbohydrate Res.* 1987. V. 160. P. 425.
68. Okuyama K., Osawa K., Hanafusa Y. et al. // *J. Carbohydrate Chem.* 2000. V. 19. № 6. P. 789.
69. Cairns P., Miles M. J., Morris V. J. et al. // *Carbohydrate Research*. 1992. V. 235. P. 23.
70. Saito H., Tabeta R., Ogawa K. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 10. P. 2424.
71. Kawahara M., Yui T., Oka K. et al. // *Bioscience, Biotechnology, Biochem.* 2003. V. 67. № 7. P. 1545.
72. Kawada J., Yui T., Okuyama K. et al. // *Bioscience, Biotechnology, Biochem.* 2001. V. 65. № 11. P. 2542.
73. Sakurai K., Shibano T., Takahashi T. // *Mem. Fac. Eng. Fokui Univ.* 1985. V. 33. № 1. P. 71.
74. Lertworasirikul A., Noguchi K., Ogawa K. et al. // *Carbohydrate Res.* 2004. V. 339. № 4. P. 835.
75. Yamamoto A., Kawada J., Yui T. et al. // *Bioscience, Biotechnology, Biochem.* 1997. V. 61. № 7. P. 1230.

76. Demarger-Andre S., Domard A. // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 23. № 3. P. 211.
77. Ogawa K., Nakata K., Yamamoto A. et al. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 9. P. 2349.
78. Kawada J., Abe Y., Yui T. et al. // J. Carbohydrate Chem. 1999. V. 18. № 5. P. 559.
79. Madeleine-Perdrillat C., Karbowiak T., Raya J. et al. // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 118. P. 107.
80. Kononova S.V., Volod'ko A.V., Petrova V.A. et al. // Carbohydrate Polymers. 2018. V. (in press).
81. Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 268.
82. Петрова В.А., Орехов А.С., Черняков Д.Д. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 910.
83. Feng F., Liu Y., Zhao B. et al. // Procedia Eng. 2012. V. 27. P. 718.
84. Jaworska M., Sakurai K., Gaudon P. et al. // Polymer International. 2003. V. 52. № 2. P. 198.
85. Zhang Y., Xue C., Xue Y. et al. // Carbohydrate Res. 2005. V. 340. № 11. P. 1914.
86. Qun G., Ajun W., Yong Z. // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 104. № 4. P. 2720.
87. Choi C.Y., Kim S.B., Pak P.K. et al. // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68. № 1. P. 122.
88. Kurita K., Kaji Y., Mori T. et al. // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 42. № 1. P. 19.
89. Hasegawa M., Isogai A., Onabe F. // Carbohydrate Polymers. 1993. V. 20. № 4. P. 279.
90. Lertworasirikul A., Yokoyama S., Noguchi K. et al. // Carbohydrate Res. 2004. V. 339. № 4. P. 825.
91. H.-H. Schwarz, D. Paul, R. Apostel, Pervaporation auf Symplexmembranen, Filtrieren and Separieren, 6 (1993) 309–311.
92. G. Petzold, S. Schwarz, Dye removal from solutions and sludge's by using polyelectrolytes and poly-electrolyte-surfactant complexes, Separ. and Purif. Technol., 51 (3) (2006) 318 – 324.
93. H.-H. Schwarz, K. Richau, E.-M. Jacob, D. Paul, M. Hahn, W. Wagenknecht, I. Schroter, N. Radke, H. Rodicker, E. Oschatz, H. Schubert, Verwendung von symplexmembranen fuer die pervaporation, Pat. DD292846 (A5) 1991.

94. U. Oertel, M. Raetzsch, H. Buchhammer, G. Petzold, S. Schwarz, F. Neefe, R. Tolkmitt, B. Hoenel, M. Oelmann, Method for preparation of cationically-modified filter beds, Pat. 280257 DDR, 1990.
95. H.-H. Schwarz, Pervaporation properties of SYMPLEX composite membranes, 34-th IUPAC Int. Symp. Macromol. Prague (1992) 692.
96. N. Scharnagel, H.-H. Schwarz, D. Paul, K. Richau, R. Apostel, G. Frigge, Polyelectrolyte composite membrane, WO 4229530 Germany, 1994.
97. H.-H. Schwarz, K. Richau, R. Apostel, G. Frigge, Tensidhaltige membrane fur pervaporation, WO 4437869 Germany, 1996.
98. H.-H. Schwarz, K. Richau, R. Apostel, The combination of ionic surfactants with polyelectrolytes a new material for membranes? Macromol. Symp., Dresden, (1997) 95–104.
99. H.-H. Schwarz, G. Malsch, R. Swoboda, Trenmaktives komposit material fur die stofftrennung, komposit membran, verwendung and verfahren zu ihrer herstellung, DE 10326354 A1 (2005).
100. E.M. Jacob, H.-H. Schwarz, D.N. Paul, Flach membranen auf basis von polyelektrolytkomplexe, Abstr. Chemiedozententag. Leipzig. (1988) 132.
101. H.-H. Schwarz, K. Richau, D. Paul, Membranes from polyelectrolyte complexes, Polym. Bull. 25 (1) (1991) 95–100.
102. H.-H. Schwarz, J. Lukas, K. Richau, Surface and permeability properties from polyelectrolyte complexes and polyelectrolyte surfactant complexes, J. Membr. Sci. 218 (2003) 1–9.
103. J. Lukas, K. Richau, H.-H. Schwarz, D. Paul, Surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and various cationic components, J. Membr. Sci., 131 (1997) 39–47.
104. H. H. Schwarz, G.Malsch, Polyelectrolyte membranes for aromatic–aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation, J. Membr. Sci., 47 (1–2) (2005) 143–152.
105. Zh. Zhu, Development of selfassembled polyelectrolyte membranes for pervaporation applications, Ph.D. Dissertation, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
107. S.V. Kononova, Yu.P. Kuznetsov, R. Apostel, D. Paul, H.-H. Schwarz, New polymer multilayer pervaporation membrane, Angewandte Macromolekulare Chemie, 237 (4122) (1996) 45–53.

108. Q. Zhao, Qu. F. An, Y. Ji, J. Qian, C. Gao, Review. Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 379 (2011) 19–45.
109. S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers, *Macromolecules*, 32 (1999) 8153–8160.
110. Q. Zhao, K. R. Lee, Engineering novel polyelectrolyte complex membranes with improved mechanical properties and separation performance, Electronic Supplementary Material (ESI) for *J. Mater. Chem., A* 3 (2015) 7296–7303.
111. M. Aderhold, R. Apostel, R.-D. Behling, G. Frigge, D. Paul, K.-L. Peinemann, K. Richau, N.Scharnagel, H.-H. Schwarz, Process for the Preparation of a Polyelectrolyte Composite Membrane, EP 0587071 B1 1994.
112. S. Knop, H. Thielking, W.-M. Kulicke, Simplex membranes of sulphoethylcellulose and poly(diallyldimethylammonium chloride) for the pervaporation of water-alcohol mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 3169–3177.
113. C. Clasen, T. Wilhelms, W.-M. Kulicke, Formation and characterization of chitosan membranes, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 3210–3222.
114. Yu.P. Kuznetsov, E.V. Kruchinina, L.A. Nudga, V.A. Petrova, A.M. Bochek, G.V. Shishkina, N.A. Matveeva, Dehydration of organic solvents by evaporation through membranes based on polyelectrolytic complexes, *Russ. J. Appl. Chem.*, 76 (11) (2003) 1807–1812.
115. C.H. Zhao, H. Wu, X.S Li, F.S. Pan, Y.F. Li, J. Zhao, Z.Y. Jiang, P. Zhang, X.Z. Cao, B. Y. Wang, High performance composite membranes with a polycarbophil calcium transition layer for pervaporation dehydration of ethanol, *J. Membr. Sci.*, 429 (2013) 409–417.
116. Y. Zhang, J.W. Rhim, X.S. Feng, Improving the stability of layer-by-layer self-assembled membranes for dehydration of alcohol and diol, *J. Membr. Sci.*, 444 (2013) 22–31.
117. J.J. Shieh, R.Y.M. Huang, Pervaporation with chitosan membranes. II. Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol–water mixtures, *J. Membr. Sci.*, 127 (1997) 185–202.
118. S.Y. Nam, Y.M. Lee, Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes, *J. Membr. Sci.*, 135 (1997) 161–171.

119. Zh. Zhu, X. Feng, Al. Penlidis, Layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte membranes for solvent dehydration by pervaporation, *Mater. Sci. Eng., C*, 27 (2007) 612–619.
120. B. Tieke, F. van Ackern, L. Krasemann, A. Toutianoush, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes, *Eur. Phys. J. E.*, 5 (2001) 29–39.
121. F. van Ackern, L. Krasemann, B. Tieke, Ultrathin membranes for gas separation and pervaporation prepared upon electrostatic self-assembly of polyelectrolytes, *Thin Solid Films*, 327–329 (1998) 762–766.
122. L. Krasemann, B. Tieke, Ultrathin self-assembled polyelectrolyte membranes for pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 150 (1998) 23–30.
123. A.F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.F. Joanny, H. Löwen, Polyelectrolyte complexes, *Adv. Polym. Sci.*, 166 (2004) 113–171.
124. X.-S. Wang, Q.-Fu An, T. Liu, Q. Zhao, W.-S. Hung, K.-R. Lee, C.-J. Gao, Novel polyelectrolyte complex membranes containing free sulfate groups with improved pervaporation dehydration of ethanol, *J. Membr. Sci.*, 452 (2014) 73–81.
125. Z. Zhu, X. Feng, A. Penlidis, Self-assembled nano-structured polyelectrolyte composite membranes for pervaporation, *Mater. Sci. Eng. C*, 26 (2006) 1–8.
126. H.-H. Schwarz, R. Apostel, K. Richau, D. Paul, Separation of water–alcohol mixtures through high flux polyelectrolyte complex membranes, in: R. Bakish (Ed.), *Proc. 6th Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind.*, Ottawa, Canada, 27–30 September, (1992) 233–241.
127. J. Lukas, K. Richau, H.H. Schwarz, D. Paul, Surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and poly(dimethyldiallylammonium chloride), *J. Membr. Sci.*, 106 (1995) 281–288.
128. H.-H. Schwarz, J. Lukas, K. Richau, Surface and permeability properties of membranes from polyelectrolyte complexes and polyelectrolyte surfactant complexes, *J. Membr. Sci.*, 218 (2003) 1–9.
129. Y. Maeda, M. Tsuyumoto, H. Karakane, H. Tsugaya, Separation of water-ethanol mixture by pervaporation through hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber membranes, *Polymer Journal*, 23 (5) (1991) 501–511.
130. X.H. Ma, Z.L. Xu, C.Q. Ji, Y.M. Wei, H. Yang, Characterization, separation performance, and model analysis of STPP-chitosan/PAN polyelectrolyte complex membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120 (2011) 1017–1026.

131. S.I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review, *Desalination*, 110 (1997) 251–286.
132. X.S. Wang, Q.F. An, Q. Zhao, K.R. Lee, J.W. Qian, C.J. Gao, Preparation and pervaporation characteristics of novel polyelectrolyte complex membranes containing dual anionic groups, *J. Membr. Sci.*, 415–416 (2012) 145–152.
133. L. Krasemann, A. Toutianoush, B. Tieke, Self-assembled polyelectrolyte multi-layer membranes with highly improved pervaporation separation of ethanol/water mixtures, *J. Membr. Sci.*, 181 (2001) 221–228.
134. S.G. Kim, H.R. Ahn, K.H. Lee, Pervaporation characteristics of polyelectrolyte complex gel membranes based on two anionic polysaccharides having a chelating structure, *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009) 42–46.
135. X.S. Wang, Q.F. An, Q. Zhao, K.R. Lee, J.W. Qian, C.J. Gao, Homogenous polyelectrolyte complex membranes incorporated with strong ion-pairs with high pervaporation performance for dehydration of ethanol, *J. Membr. Sci.*, 435 (2013) 71–79.
136. K. Richau, H.H. Schwarz, R. Apostel, D. Paul, Dehydration of organics by pervaporation with polyelectrolyte complex membranes: some considerations concerning the separation mechanism, *J. Membr. Sci.*, 113 (1996) 31–41.
137. C.K.S. Pillai, W. Paul, Ch. P. Sharma, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 641–678.
138. N.V. Majeti, R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *Review. Reactive and Functional Polymers*, 46 (2000) 1–27.
139. B. Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials, *Sep. Purif. Tech.*, 41 (3) (2005) 305–312.
140. H. V. Sæther, H. K. Holme, G. Maurstad, O. Smidsrød, B. T. Stokke, Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 74 (2008) 813–821.
141. K.D. Yao, T. Peng, H.B. Feng, Y.Y. He, Swelling kinetics and release characteristic of cross-linked chitosan polyether polymer network (semi-IPN) hydrogels, *J. Polym. Sci.*, 32 (1994) 1213–1223.