



УДК 544.725

Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различных температурах

Соколова С.А., Дьяконова О.В.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Зяблов А.Н.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.11.2009 г

Аннотация

Исследованы особенности структуры новых ионообменных полиамидокислотных (ПАК) мембран, полученных термической обработкой раствора сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в диметилформамиде. Методом ИК-спектроскопии показано, что в зависимости от температуры синтеза можно в широких пределах варьировать содержание функциональных карбоксильных групп, а также соотношение амидных и имидных групп в фазе мембраны и, как следствие, изменять ее физико-химические свойства. С помощью методов ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и ЭПР определены структурные характеристики транспортных каналов в гелевых участках мембран. Различия в структуре мембран, полученных при разных температурах, доказаны методом эталонной порометрии. Состояние поверхности изучено методом сканирующей зондовой микроскопии.

Ключевые слова: полиамидокислотные мембраны; ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия; сканирующая силовая микроскопия

The structure features of new ion-exchange polyamidoacid membranes getting by heat-treating the solution of copolymer 1,2,4,5-benzeltetracarboxylic acid with 4,4'-aminobiphenyl oxide in dimethylformamide were investigated. By IR-spectroscopy it was shown, that a synthesis temperature can control the quantity of functional carboxylic groups within the wide range and also a ratio amido and imido groups in a membrane phase and as consequence to change membrane physical and chemical properties. The structural characteristics of transport channels in membrane gel sites were determined by nuclear magnetic resonance with a pulse gradient magnetic field and EPR. The structural membrane differences making under different temperatures was provided by the method of porometry. The surface condition was studied by scanning probe microscopy.

Keywords: polyamidoacid membranes, IR-, NMR-, EPR-spectroscopy, Scanning Force Microscopy

Введение

Получение новых мембранных материалов, обладающих высокой селективностью, термостойкостью, механической прочностью, является

необходимым условием для широкого использования мембранных процессов разделения в решении актуальных технологических и экологических задач. В этой связи большой интерес представляют полиамидоимидные мембраны, полученные термической обработкой ароматических полиамидокислот.

Изменяя температуру воздействия на ПАК, мы получили материалы, сочетающие свойства ионообменников, полиамидов и полиимидов [1]. Полученные мембраны характеризуются широким диапазоном варьирования обменной емкости, оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, хорошей термической устойчивостью, высокой селективностью к однозарядным катионам металлов.

Для выявления механизмов функционирования данных мембран в различных процессах разделения необходима информация о структурных особенностях, как поверхности, так и объемной фазы мембран. С этой целью был задействован целый комплекс физико-химических методов исследования: сорбция, ИК, ЯМР, ЭПР-спектроскопия, эталонная порометрия, сканирующая зондовая микроскопия.

Эксперимент

При проведении ИК-спектроскопических исследований воздушно-сухие образцы ПАК мембран выдерживались в эксикаторе трое суток при комнатной температуре (313 К). ИК-спектры снимались на приборе Spekord-IR-75 в интервале 400 - 4000 см⁻¹. Обработка ИК-спектров проходила путем расчета положения максимумов (см⁻¹) в спектре исследуемого образца [2].

При исследовании мембран методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля образцы мембран помещались в бюксы с дистиллированной водой и выдерживались в течение 48 часов. Для измерения на ЯМР-спектрометре набухшие мембраны после удаления внешней воды помещались в стандартные ампулы, которые сразу же запаивались. Для измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды была использована импульсная последовательность "стимулированного эха"-90(gδ)τ-90-τ₁-90-(gδ)τ-эхо, где g- амплитуда, δ- длительность импульсов градиента магнитного поля. Частота ЯМР для протонов составляла 100 МГц. Значения коэффициентов самодиффузии D_{si} и относительных долей диффузанта p_i мембране определяли из анализа зависимостей амплитуды сигнала спинового эха от величины g^2 (диффузионных затуханий), которые аппроксимировали соотношением:

$$A(g^2) = \sum_i^N p'_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}) \quad (1)$$

$$p'_i = \frac{p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right)}{\sum_i^N p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right)} \quad (2)$$

T_1 , T_2 - времена ядерной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, γ - гиромагнитное отношение резонирующих ядер, $t_d = \Delta\delta/3$ - время диффузии, где Δ - интервал между импульсами градиента магнитного поля, N - число фаз, если мембрана неоднородна [3].

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре ER-420 Endor фирмы Bruker при температуре 293 К [4]. Были изучены ПАК мембраны в медно-кислой форме,

полученные частичным вымыванием ионов меди из мембран 0.1 М раствором соляной кислоты.

При проведении порометрических исследований предварительно взвешенный на аналитических весах пакет исследуемых набухших мембран помещался в прижимное устройство между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам. Сушка комплекта осуществлялась при 298 К. После удаления путём испарения некоторого количества жидкости комплект разбирался, все образцы взвешивались, после чего рассчитывалось текущее значение удалённого объёма воды для каждого образца. Далее с помощью порометрической кривой для эталонов определялась величина размеров пор, соответствующая данному значению объёма. Все определения повторялись до практически полного удаления жидкости из исследуемых мембран. По полученным с помощью эталонов значениям радиусов пор и текущим значениям удалённых объёмов воды, отнесённым к массе сухого образца, строилась порометрическая кривая [5].

Для исследования состояния поверхности полученных мембран использован сканирующий силовой микроскоп (ССМ), реализованный на установке ФемтоСкан-001. Исследование образцов ПАК и ПИ мембран проводили на воздухе, в контактном режиме. Мембраны закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели CSC-12 длиной $300 \pm 5 \mu\text{m}$, жесткость 0.05 Н/м [6].

Обсуждение результатов

Состояние воды в ПАК мембранах с различной степенью имидизации по данным ИК-спектроскопии

ИК-спектры приведены на рис. 1. Состояние воды в ионообменниках характеризует область спектров в пределах частот $3675\text{-}2400\text{см}^{-1}$. Характер изменения спектральных характеристик в этой области свидетельствует об усилении процесса дегидратации с повышением температуры синтеза ПАК мембран. В области $3627\text{-}3420\text{см}^{-1}$ проявляются максимумы, характерные для ассоциатов “вода-вода” с разупорядоченной структурой (с одной - двумя водородными связями на молекулу воды - $3627, 3527, 3467\text{см}^{-1}$).

Для характеристики параметров водородной связи были использованы уравнения, по которым можно рассчитать ее энергию ΔE_H , энтальпию образования ΔH , а также длины водородных мостиков водород-кислород

($-\text{COOH}\cdots\text{OH}_2$) $R_{O\dots O}$ и водород-азот ($-\text{CO-NH}\cdots\text{OCO}^-$) $R_{N\dots O}$:

$$- E_H = \frac{\Delta \nu / \nu_{OH}^0}{1,6}, \quad (3) \quad [7]$$

$$- \Delta H = \left(\frac{\Delta \nu}{80} \right)^{1/2} \cdot 2,9, \quad (4) \quad [7],$$

$$R_{O\dots O} = 2,84 - \frac{\Delta \nu}{4,4 \cdot 10^3}, \quad (5) \quad [8]$$

$$R_{N\dots O} = 3,21 - \frac{\Delta \nu}{5,48 \cdot 10^2}, \quad (6) \quad [8]$$

где ν_{OH}^0 - характеристическая частота соответствующая полностью разупорядоченной структуре воды (3675см^{-1}), $\Delta \nu$ - смещение характеристической частоты максимума.

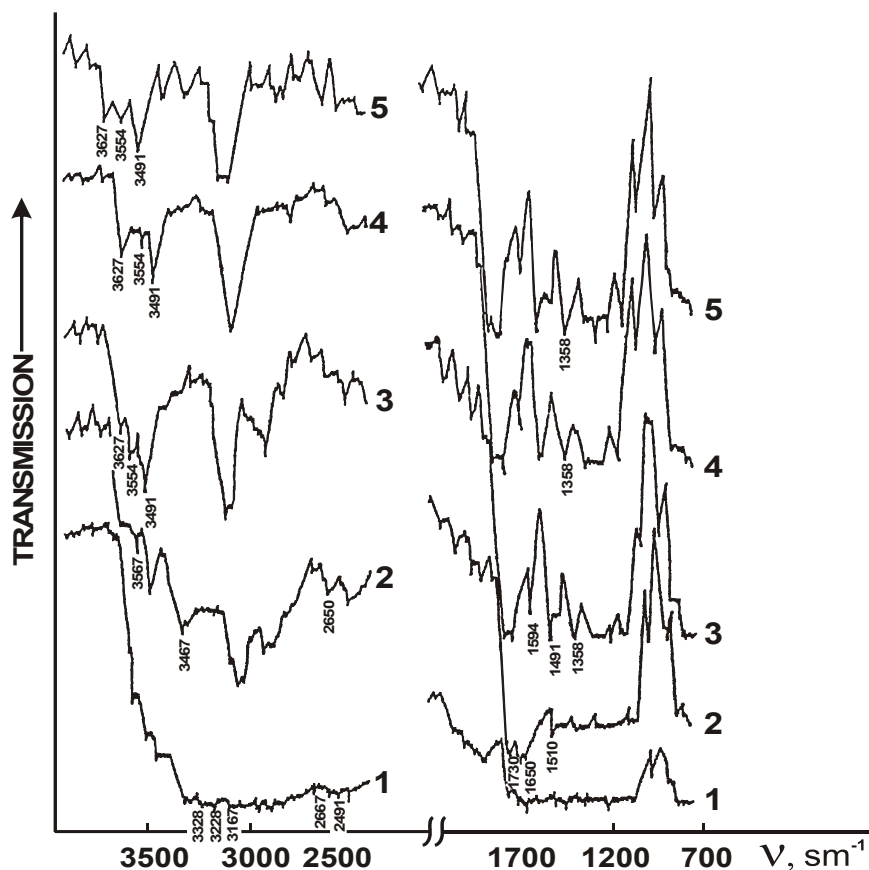


Рис. 1. ИК-спектрограммы ПАК мембран
Температура синтеза, К: 1- 393; 2- 423; 3- 473; 4- 523; 5- 573

Результаты расчета термодинамических характеристик в этой области приведены в табл. 1. По сравнению со структурой “свободной” воды энергия водородных связей в мембранах характеризуется меньшей величиной ~ 20 кДж/моль. Принимая допущение, что энергия водородной связи, рассчитанная согласно уравнению 3, представляет собой свободную энергию образования водородной связи, было рассчитано изменение энтропии, которое для данных структур близко к изменению энтропии замерзания воды (22 Дж/К·моль). Частичная дегидратация является одной из причин образования межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что следует из проявления максимумов в области 3328см^{-1} (“вода...-NH-”), 2667см^{-1} (“вода...O=C< в карбоксильных и карбонильных группах”) и 2491см^{-1} (связь $-\text{COOH}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}<$). Сдвиг максимума 2491см^{-1} к 2440см^{-1} с повышением степени имидизации объясняется уменьшением количества связей $-\text{COOH}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{NH}<$ и ростом числа ассоциатов иминогруппа-карбоксильная группа, имеющих на каждый фрагмент две водородные связи и образующие шестичленные циклы. На это же указывает и увеличение энергии связей (таблица 1). В области максимумов $2667\text{-}2630\text{см}^{-1}$ наблюдается аналогичный эффект. Значения ΔS в области $3300\text{-}2400\text{см}^{-1}$ свидетельствуют о разупорядоченности в структурных составляющих мембран, в том числе и гидратных. При этом с ростом температуры синтеза и, следовательно, степени имидизации ПАК, этот эффект проявляется более ярко.

Таблица 1. Параметры водородного мостика в ПАК мембранах в H^+ -форме

| Тсинтеза, К (степень имидазации, %) | V_2 , см ⁻¹ | ΔV_2 , см ⁻¹ | -E _n , кДж/моль | - ΔH, кДж/моль | R _{O...O} , Е | R _{N...O} , Е | ΔS, Дж/К·моль |
|--|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| 393 (17.8) | 3627 | 48 | 3.4 | 9.4 | 2.83 | - | -20.1 |
| | 3567 | 108 | 7.7 | 14.1 | 2.82 | - | -21.5 |
| | 3467 | 208 | 14.8 | 19.6 | 2.79 | - | -16.1 |
| | 3420 | 255 | 18.2 | 21.7 | 2.78 | - | -11.7 |
| | 3328 | 347 | 24.7 | 25.3 | 2.76 | 2.58 | -4.0 |
| | 3276 | 399 | 28.4 | 27.1 | 2.75 | - | +4.4 |
| | 3167 | 508 | 36.2 | 30.6 | 2.72 | - | +18.8 |
| | 2667 | 1008 | 71.8 | 43.1 | 2.61 | - | +96.3 |
| | 2491 | 1184 | 84.3 | 46.7 | 2.57 | 1.05 | +126.2 |
| 423 (36.6) | 2650 | 1025 | 73.0 | 43.5 | 2.61 | - | +99.0 |
| | 2452 | 1223 | 87.1 | 47.5 | 2.56 | 0.98 | +132.9 |
| 473 (70.9) | 2630 | 1045 | 74.4 | 43.9 | 2.60 | - | +102.3 |
| | 2450 | 1225 | 87.2 | 47.5 | 2.56 | 0.97 | +133.2 |
| 523 (90.0) | 2440 | 1235 | 87.9 | 47.7 | 2.56 | 0.96 | +134.9 |

По величинам интенсивностей максимумов (рис.1) было рассчитано распределение воды с различной связанностью в мембранах. Расчет интенсивностей характеристических максимумов проводили методом базовой линии по отношению их интенсивности (h_i) к интенсивности хорошо проявляющегося на спектрограммах максимума 3050см^{-1} (h_0), характерного для валентных колебаний С-Н групп в бензольных циклах [8]. Затем определяли процентное содержание воды, C_i , соответствующее i - максимуму, по формуле:

$$C_i = \frac{h_i / h_0}{\sum_{i=1}^n h_i / h_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

На рис. 2. показаны зависимости C_i от степени имидазации ПАК мембран в водородной форме. Все кривые можно разделить на две группы - убывающие и возрастающие с повышением степени имидазации. Первая группа кривых (1,2,3) соответствует области сильных водородных связей, таких как свободная вода набухания (3420см^{-1}) и вода гидратных оболочек у имино- (3328см^{-1}) и карбоксильных (2667см^{-1}) групп. Уменьшение содержания как свободной, так и гидратной воды связано с дегидратацией мембран, тем большей, чем выше температура синтеза и степень имидазации. Особенно сильно этот эффект проявляется при 2667см^{-1} ($\text{OH}_2\text{...O}=\text{C}<$) в карбоксильных и карбонильных группах.

Вторая группа кривых (4,5,6) соответствует воде с разупорядоченной структурой (максимумы $3627, 3567, 3467\text{см}^{-1}$). Увеличение ее содержания связано с повышением степени имидазации, сопровождаемой вытеснением молекул воды из гидратных оболочек имино- и карбоксильных групп. Это подтверждается уменьшением содержания воды, соответствующей этим группам (максимумы 3328 и 2667см^{-1}). При относительно невысоких степенях имидазации какого-либо значительного преимущества по величине не имеет ни один из видов воды. Молекулы равномерно распределены между фрагментами полимера и выполняют

роль “смазки” при миграции ионов в ПАК мембранах, что характерно также для ионообменных мембран на основе полиамидов [9].

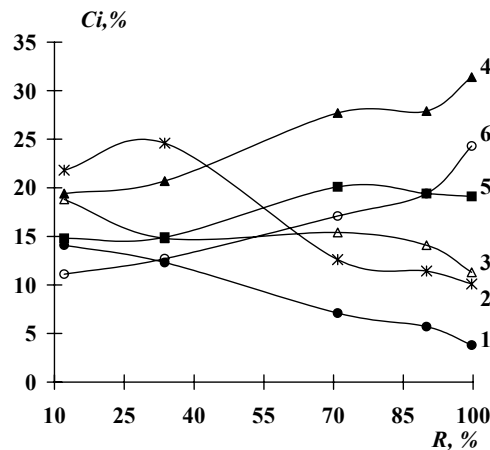


Рис. 2. Зависимость относительного распределения воды (C_i) в ПАК мембранах в водородной форме от степени имидизации (R). Частоты характеристических максимумов, см^{-1} :
1- 2667; 2- 3328; 3- 3420; 4- 3467; 5- 3567; 6- 3627

Результаты эталонно-порометрического исследования ПАК мембран

Вода в ПАК мембранах имеет широкий диапазон распределения по порам от 1 до 10000 нм.

С повышением температуры синтеза наблюдается гидрофобизация полимерной матрицы. При этом снижение доли воды, содержащейся в крупных порах, проходит более интенсивно, чем в мелких.

Сравнение кривых рис. 3 показывает, что отношение содержания воды в мелких порах (около 1 нм) составляет 1.1-1.2, в то время как в крупных (1000–10000 нм) – 1.8–2.0.

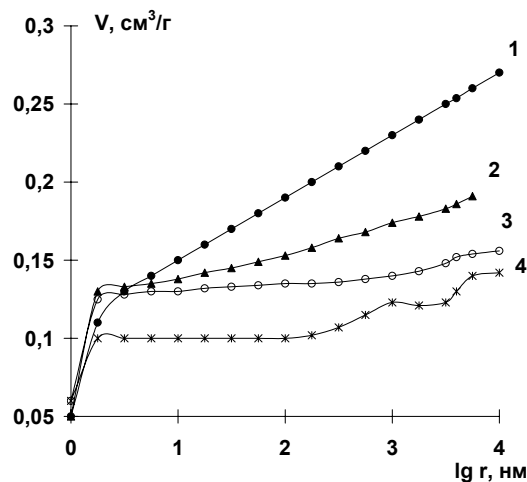


Рис. 3. Интегральные кривые распределения воды по радиусам пор ПАК мембран. Температура получения мембран, К: 1-383; 2- 393; 3- 403; 4- 423

На рис 4. приведены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам ПАК мембран. Характер кривых говорит о значительной доле мелких пор в образцах, полученных при всех температурах, что выражается в наличии узких максимумов в области, близкой к 1 нм. Эти максимумы соответствуют области

гелевых участков мембран, содержащих связанную воду в гидратных оболочках фиксированных ионов, противоионов и в микропорах. Сравнение данных рис. 4 с результатами ИК - спектроскопического исследования распределения воды в ПАК мембранах (рис. 1) позволяет предположить, что “разупорядоченная” вода с одной-двумя водородными связями между молекулами более характерна как раз для этих микропор. При этом вода с нормальной сеткой водородных связей должна перераспределяться в более крупных порах.

Для мембран, полученных при температурах 383 – 403 К (рис. 4 б, кривые 1 – 3), в области $\lg r = 0,5 - 2,0$ ($r = 3 - 100$ нм) на зависимостях наблюдаются горизонтальные участки, параллельные оси абсцисс. Это указывает на равномерно изменяющуюся полидисперсность ПАК мембран в данной области. При этом с повышением температуры синтеза при сохранении того же характера полидисперсности доля пор этого интервала на кривых постепенно снижается, что указывает на протекание процесса сшивки полимерных цепей. Что же касается кривой 4 (рис. 4 б), характеризующей ПАК мембрану, полученную при температуре 423 К, то в интервале $\lg r = 0,2-2,0$ $\Delta V/\Delta \lg r = 0$, что говорит об отсутствии в структуре мембран пор данного размера.

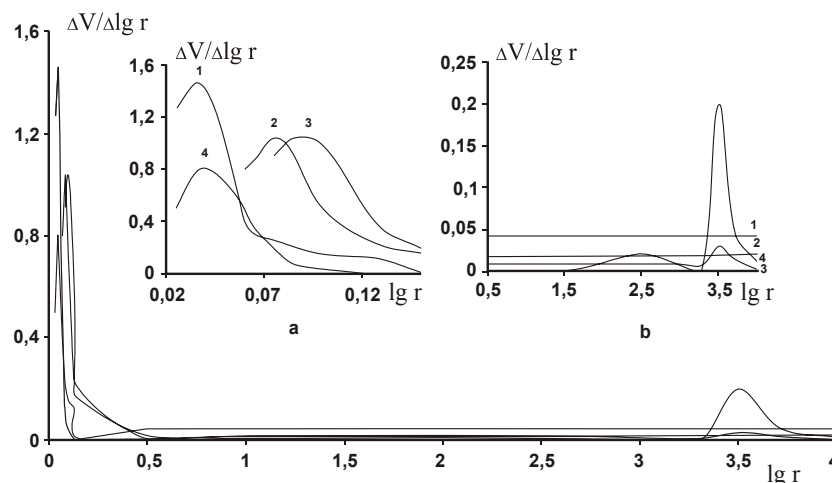


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам ПАК мембран в водородной форме.

Температура получения мембран, К: 383; 2- 393; 3- 403; 4- 423

Значительные отличия наблюдаются у мембран, полученных при 423К, близкой к температуре кипения растворителя ДМФА. Два максимума, наблюдаемые при $\lg r = 2.5$ и 3.6 (соответственно радиусы пор $3 \cdot 10^2$ и $4 \cdot 10^3$ нм) свидетельствуют о значительных дефектах в структуре ПАК мембран в области мезо- и макропор [10].

Самодиффузия воды и особенности структуры мембран по данным ЭПР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля

Малые молекулы, введенные в фазу мембраны в качестве диффузанта, являются своеобразным молекулярным зондом, с помощью которого можно получить информацию о структуре транспортных каналов в мембране [3].

Для образцов мембран в Na^+ форме, с коэффициентом влагоемкости 5-6 молекул воды, приходящихся на среднее молекулярное звено полимера, зависимость амплитуды сигнала спинового эха от величины квадрата градиента магнитного поля (диффузионное затухание) является двухэкспоненциальной (рис.5). Этот факт доказывает наличие в структуре мембран транспортных каналов двух различных

типов, время обмена молекулами между которыми много больше времени диффузии t_d , реализуемого в эксперименте. Таким образом, подвижность молекул воды можно охарактеризовать двумя значениями коэффициентов самодиффузии D_{s1} и D_{s2} . При 20°C коэффициенты самодиффузии D_{s1} и D_{s2} , а также относительные доли воды в каналах 1 и 2 соответственно равны $9.1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, 0.54 и 0.46. Поскольку значение коэффициента D_{s1} близко к аналогичной величине для свободной воды при той же температуре ($D_s = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), можно предположить, что канал 1 представляет собой крупные межгелевые участки в фазе полимера (дефектные области). Величина коэффициента D_{s2} сопоставима с аналогичными значениями в ионогенных транспортных каналах мембран на основе сульфосодержащих ароматических полиамидов [11]. Поэтому с большой вероятностью можно утверждать, что транспортный канал 2 представляет собой области с повышенной локальной концентрацией заряженных функциональных групп (карбоксилат-анионов COO^-) и связанных с ними гидратированных противоионов.

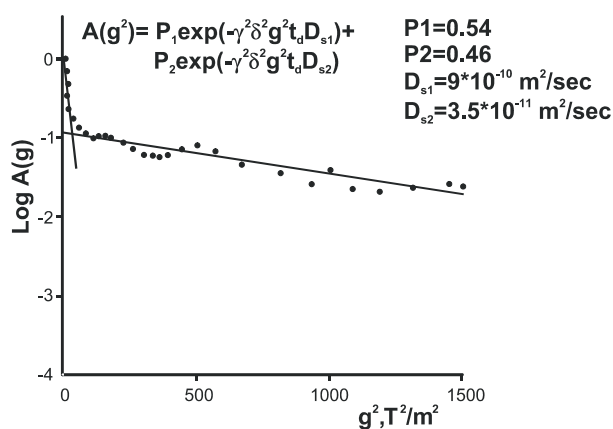


Рис. 5. Зависимость амплитуды сигнала спинного эха от величины квадрата градиента магнитного поля (диффузионное затухание) для ПАК мембраны в Na^+ - форме при низком влагосодержании

Существование ионогенных транспортных каналов в фазе мембраны подтверждается данными, полученными методом ЭПР ионов Cu^{2+} , на образцах ПАК-мембран в смешанной медно-кислой форме. Анализ формы спектра ЭПР (рис.6) позволяет говорить о существовании в фазе полимера областей с повышенной локальной концентрацией карбоксильных групп и противоионов меди. Состав образованных функциональными группами, противоионами и молекулами воды микрокластеров (комплексов) соответствует формуле $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{COO})_2$. Микрокластеры организуют ионогенные проводящие каналы для молекул воды, подвижность которых, как следует из приведенных выше данных ЯМР, существенно ниже, чем в свободной воде. При комнатной температуре вращение комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{COO})_2$ затруднено, следовательно, размеры ионогенных каналов сопоставимы с размерами тетрааквакомплексов меди (II) и составляют величину порядка 1 нм. Температурные зависимости средних коэффициентов самодиффузии подчиняются закону Аррениуса. Средние значения коэффициентов самодиффузии воды в ПАК-мембранах зависят от температуры их получения, а, следовательно, от их структуры. Для мембран полученных при температурах 383, 403 и 423К, величины энергии активации самодиффузии воды составили соответственно 25.3; 23.3; 19.0 кДж/моль. Эти величины хорошо коррелируют с данными для сульфосодержащих ароматических полиамидов, где перенос молекул воды при низком влагосодержании (коэффициенте влагоемкости 5-6 молекул воды на

элементарное звено полимера) осуществляется путем перескока молекул от одного центра гидратации к другому [11]. По-видимому, подобная ситуация реализуется и в ПАК-мембранах. Центрами гидратации здесь являются ионогенные группы и противоионы. Диффузионное перемещение молекул воды лимитируется в ионогенных транспортных каналах.



Рис.6. ЭПР спектр ионов Cu^{2+} для ПАК мембран, полученный при комнатной температуре

Исследование поверхности мембран методом сканирующей зондовой микроскопии

На рис.7 представлены изображения поверхности ионообменных ПАК мембран, полученных при различных температурах. Мембраны, синтезированные при низких температурах, обладают достаточно однородной поверхностью с незначительным количеством глобул полимера. С увеличением температуры синтеза поверхность ПАК мембран становится более разветвленной с большей величиной глобул полимера.

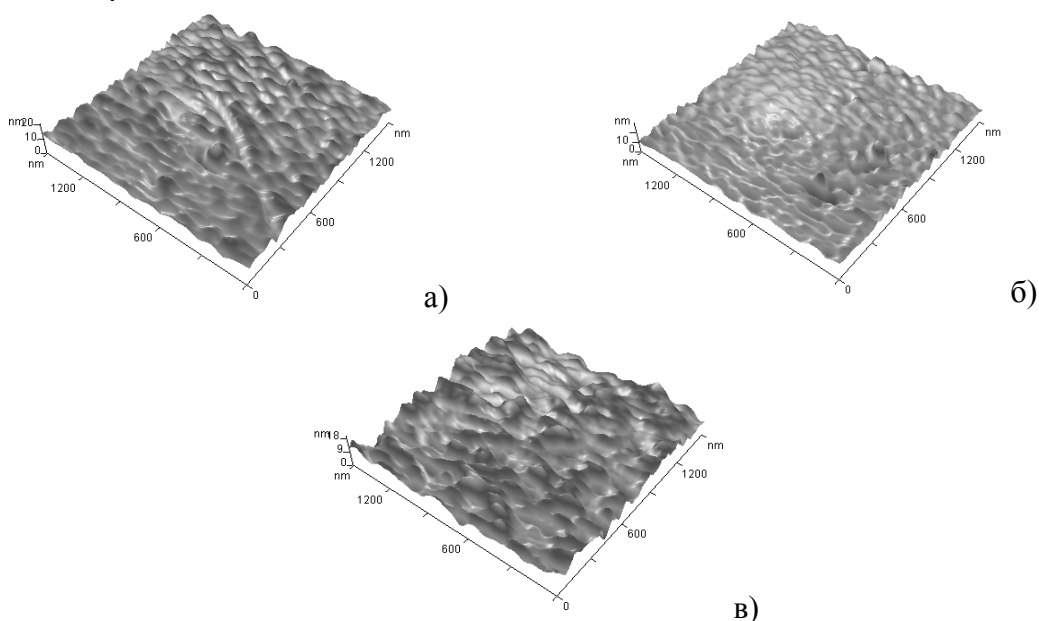


Рис. 7. ССМ-изображение поверхности ПАК мембран, полученных при 393 К (а), 403 К (б), 423 К (в)

Рассчитаны структурные характеристики поверхности: пористость и средний радиус пор. Полученные данные показывают, что во всех образцах присутствует приблизительно одинаковое количество мелких пор радиуса порядка 25 нм. С повышением температуры синтеза в ПАК мембранах увеличивается доля макропор радиуса порядка 150 нм, пористость, а также средний радиус пор. Это указывает на то, что при синтезе ПАК мембран при повышенных температурах идут процессы дефектообразования. Наличие пор в ПАК мембранах облегчает преодоление

поверхностного барьера малыми молекулами и катионами, поэтому лимитирующим является их перемещение в объемной фазе полимера.

Заключение

Исследование состояния воды в ПАК мембранах выявило их относительно низкое влагосодержание, тем меньше, чем выше степень имидизации. При этом для относительно низкотемпературных мембран имеет место равномерное распределение воды между элементами структуры. Гидрофобизация мембран с повышением степени имидизации сопровождается перераспределением воды между функциональными группами матрицы и межгелевыми участками, заключающемся в снижении количества воды у полярных групп и повышении доли воды с разупорядоченной структурой.

Данные порометрических исследований показали, что в структуре ПАК мембран, синтезированных при температурах 303 – 403К, присутствует значительная доля мелких пор радиуса порядка 1 нм. С ростом температуры синтеза (более 423К) усиливается протекание процесса сшивки полимерных цепей, а также в структуре мембран присутствуют макропоры радиуса порядка $3 \cdot 10^2$ и $4 \cdot 10^3$ нм, что свидетельствует о значительном дефектообразовании, проявляющимся вблизи температуры кипения растворителя – диметилформамида (426К).

Диффузионные перемещения молекул воды осуществляются в ионогенных транспортных каналах, имеющих размер порядка 1 нм, и в дефектных межгелевых участках (макропорах) полимерной фазы. Причем, коэффициенты самодиффузии воды в различных структурных каналах различаются почти на порядок. Перенос молекул воды в объемной фазе мембран лимитируется в диффузией в ионогенных транспортных каналах.

Данные, полученные с помощью ССМ-микроскопии, подтверждают полученные результаты ЯМР-спектроскопии и эталонной порометрии. Наиболее перспективными для использования в различных видах мембранных процессов являются ПАК мембраны, полученные при 393 К, так как они содержат самое большое количество фиксированных карбоксильных групп, имеют малую долю сшивки структуры без значительного дефектообразования, что, как было установлено ранее [12], обуславливает их высокую электрохимическую активность.

Список литературы

1. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменев В.Ф., Воищев В.С. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации // Журн. физ. хим. – 1998. – Т. 72. – № 7. – С. 1275–1279.
2. Углянская В. А., Чикин Т. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж: изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
3. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. – Казань: изд-во Казанского госуниверситета, 1987. – 224 с.
4. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. – 243 с.
5. Березина Н. П., Вольфович Ю. М., Кононенко Н. А. и др. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 7. – С. 912–916.

6. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. – М.: Наука, 1981. – С.111.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь / Под ред. В. М. Чулановского. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
8. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Тимашев С.Ф. Селективный перенос одно- и двухвалентных катионов в мембранах из сульфатсодержащих ароматических полиамидов // Журн. физ. химии. – 1993. – Т.67. – №11. – С. 2312-2314.
9. Вольфович Ю. М., Лужин В.К., Ванюлин А. Н. и др. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 656–664.
10. Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А., Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф. Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов по данным магнитного резонанса // Журн. физ. химии. – 1994. – Т.68. – №7. – С. 1310–1316.
11. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Котов В.В., Волков В.И. Структура и электрохимические свойства катионообменных мембран на основе частично имидизированной полиамидокислоты // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – № 8. – С. 994–997.

Соколова Светлана Анатольевна - доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; Воронеж, тел. (4732)537-678

Дьяконова Ольга Вячеславовна - доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета; Воронеж, тел. (4732)537-678

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского госуниверситета; Воронеж, тел. (4732)208-932

Sokolova Svetlana A. - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Dyakonova Olga V. - assistant professor Chair of Chemistry Voronezh State Agriculture University; Voronezh

Zyablov Alexander N. - assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh, e-mail: alex-n-z@yandex.ru