

УДК 541(64+13+49).547.995

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 1996 г. Е. П. Агеев, С. Л. Котова, Е. Е. Скорикова, А. Б. Зезин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

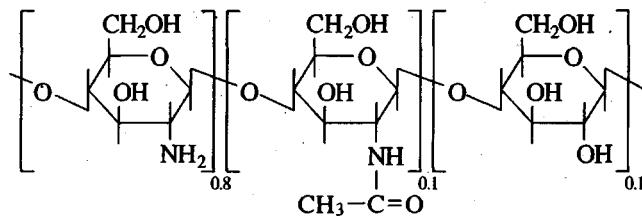
Изготовлены пленки полиэлектролитных комплексов хитозана и полиакриловой кислоты различного состава и изучено их поведение в условиях эксперимента по первапорации водно-органических смесей. Проницаемость пленок по отношению к воде на 1 - 2 порядка превышает их проницаемость по отношению к органическим веществам. Поликомплексы с соотношениями положительно и отрицательно заряженных ионогенных групп, равными 2 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, являются высокоселективными мембранными материалами. При их использовании достигается практически полное отделение воды от органического компонента при удовлетворительных величинах плотности потока пермеата. Концентрационные зависимости проницаемости мембран по отношению к водно-органическим системам характеризуются отрицательными отклонениями от аддитивности.

В настоящее время ведется активный поиск высокогидрофильных материалов для первапорации в первую очередь среди полимеров, содержащих ионогенные группы, которые благодаря ион-ионным и ион-дипольным взаимодействиям обеспечивают жесткость структуры полимера и относительно высокую селективность. Наиболее перспективными из них оказались полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Достаточно хорошо исследованы ПЭК на основе ПАК и ионенов, ПАК и полиэтиленимина, ПАК и полиаллиламина [1, 2], а также ПЭК на основе сульфата целлюлозы и ряда поликатионов [3 - 5]. Последние можно рассматривать как близкие к идеальным полупроницаемые мембранны, пропускающие практически только воду. К преимуществам таких ПЭК следует отнести высокие характеристики разделения в области малых концентраций органических веществ и очень высокую проницаемость по отношению к воде. Настоящая работа посвящена изучению проницаемости пленок ПЭК различного состава на основе хитозана и ПАК по отношению к воде и некоторым органическим жидкостям в условиях первапорации, а также исследованию их разделительных свойств по отношению к водно-органическим смесям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок ПЭК использовали хитозан краба, полученный на Московском заво-

де им. П.Л. Войкова, следующего строения:



и ПАК, полученную радикальной полимеризацией на опытном заводе НИИ полимеров (г. Дзержинск). Значения M_w , измеренные методом светорассеяния, составляли 1.9×10^5 для хитозана и 2×10^5 для ПАК. Пленки ПЭК были получены методом полива из раствора на ПЭ-подложку по методике [6]. Растворы ПАК (0.47 осново-моль/л) и хитозана (0.17 осново-моль/л) в 3.5%-ной водной муравьиной кислоте смешивали в различных соотношениях, выливали на ПЭ-подложку и сушили при комнатной температуре в течение нескольких суток на воздухе, а затем в течение суток в вакууме для удаления остатков растворителя. Полученные пленки отмывали от муравьиной кислоты дистиллированной водой до нейтрально-го значения pH и сушили на воздухе.

Таким образом были приготовлены пленки ПЭК различных составов, включающие аминогруппы хитозана и карбоксильные группы ПАК в соотношениях $[-\text{NH}_2] : [-\text{COOH}] = 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1$. Здесь и далее состав ПЭК будем выражать через отношение числа свободных аминогрупп хитозана к числу карбоксильных групп ПАК, включенных в ПЭК. Толщина пленок составляла ~ 50 мкм, разнотолщинность ± 5 мкм. Полученные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4558).

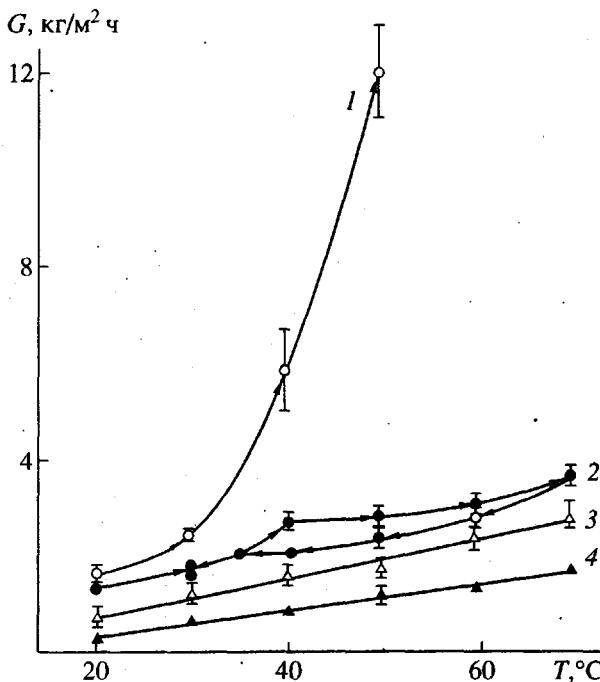


Рис. 1. Температурные зависимости плотности потока воды через пленки ПЭК хитозан–ПАК состава 2 : 1 (1), 1 : 1 (2), 1 : 2 (3), 1 : 3 (4). Стрелками указано направление изменения температуры.

ПЭК фактически представляют собой амфи菲尔ные сополимеры, в которых двутяжные последовательности, составленные из пар звеньев хитозана и ПАК, связанных солевыми связями, чередуются с разобщенными ионогенными группами, объединенными в петли и другие дефекты [7, 8]. Благодаря наличию гидрофильных звеньев, включенных в дефекты, ПЭК набухают в воде, образуя гидрогели, в которых роль узлов сетки играют двутяжные участки. Гидратация ПЭК зависит от его состава и содержания дефектов. Рабочий интервал pH для пленок ПЭК хитозан–ПАК составлял 5 – 8. Вне этого интервала, т.е. в кислых и щелочных средах, пленки диспергируются или растворяются. Изучение проницаемости пленок ПЭК для воды проводили при pH 6.0.

В качестве модельных водно-органических систем были выбраны смеси изопропанол–вода и 1,4-диоксан–вода. Для приготовления растворов использовали органические вещества квалификации х. ч. и дистиллированную воду. Водно-органические смеси анализировали рефрактометрическим методом (погрешность определения ± 0.2 мас.%).

Эксперимент по первапорации проводили в режиме испарения в вакуум. В качестве характеристик разделения наряду с плотностью потока G

использовали коэффициент разделения α и селективность ϕ , рассчитываемые по формулам

$$\alpha = \frac{x'(1-x)}{(1-x')x}$$

$$\phi = \frac{x' - x}{x} \times 100\%,$$

где x' и x – мольная доля воды в пермеате и в растворе, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проницаемость ПЭК хитозан–ПАК по отношению к воде

На рис. 1 представлены зависимости плотности потока воды G через пленки хитозан–ПАК от температуры. Видно, что пленки ПЭК характеризуются высокой проницаемостью, которая возрастает при повышении температуры. Возрастание проницаемости пленок при увеличении содержания хитозана в ПЭК хорошо коррелирует с ростом равновесной степени набухания ПЭК, обнаруженным в работе [8]. Проницаемость мембран из ПЭК стехиометрического состава (1 : 1) и обогащенных ПАК (1 : 2, 1 : 3) по отношению к воде соответствует уровню значений, полученных для большинства других полимеров, используемых для получения первапорационных мембранных. Проницаемость ПЭК, обогащенных хитозаном, например состава 2 : 1, оказалась значительно выше и приближалась к проницаемости мембран на основе сульфата целлюлозы. Следует, однако, отметить, что высокие потоки пермеата через такие мембранны вызывают затруднения при проведении конденсации и создания вакуума в системе.

Полученные нами температурные зависимости проницаемости отличались от аррениусовских. Тем не менее на зависимостях логарифма плотности потока от обратной температуры, $\ln G(1/T)$, для ПЭК составов 1 : 3 – 1 : 1 удается выделить линейные участки и вычислить для них температурные коэффициенты проницаемости E_G , значения которых составляют 8 – 25 кДж/моль. Как видно из рис. 1 (кривая 2), для пленок ПЭК наблюдается несовпадение прямой и обратной температурных зависимостей проницаемости, что является следствием релаксации неравновесной структуры пленок.

Проницаемость ПЭК хитозан–ПАК по отношению к органическим веществам

ПЭК хитозан–ПАК обладают низким сродством к органическим растворителям. Погружение образцов ПЭК в органические среды, например, в диоксан или спирты, приводит к охрупчиванию пленок, которые находятся в стеклообразном состоя-

ния и разрушаются при малых деформациях [8]. Проницаемость пленок по отношению к таким органическим веществам оказалась на 1 - 2 порядка меньше, чем проницаемость по отношению к воде, это видно из сравнения рис. 1 с рис. 2, 3. Плотность потока изопропанола в температурном интервале 20 - 70°C для пленок ПЭК состава 2 : 1 варьируется в пределах 0.040 - 0.200 кг/м² ч; для ПЭК состава 1 : 2 - в пределах 0.037 - 0.066 кг/м² ч и для ПЭК состава 1 : 3 - в пределах 0.028 - 0.06 кг/м² ч. Проницаемость пленки ПЭК хитозан-ПАК (2 : 1) по отношению к изопропиловому спирту имела ярко выраженную зависимость от температуры (рис. 2а, кривая 1) так же, как и в случае проницания воды (рис. 1, кривая 1).

Как следует из данных рис. 2, значения величин плотности потока изопропанола через пленки ПЭК хитозан-ПАК состава 1 : 2 и 1 : 3 практически совпадают, оставаясь меньше таковых для пленок ПЭК состава 2 : 1. Температурная зависимость проницаемости этих пленок оказывается весьма сложной, причем даже после проведения полного цикла нагревание-охлаждение температурная зависимость проницаемости образцов не совпадала с полученной в первом опыте (рис. 2б). Это означает, что структура полимера остается существенно неравновесной, и в пленках ПЭК протекают непрерывные структурные перестройки в ходе первапорационных экспериментов. В целом из рассмотрения рис. 2 следует, что плотность потока спирта через пленки ПЭК указанных составов слабо зависит от температуры.

Свойства ПЭК хитозан-ПАК эквимольного состава значительно отличаются от свойств комплексов, обогащенных либо ПАК, либо хитозаном. Пленки ПЭК состава 1 : 1 в условиях первапорации разрушаются в изопропиловом спирте. При отсутствии вакуума в паровой зоне разделятельной ячейки пленки такого ПЭК в контакте с изопропанолом сохраняют целостность, однако при создании вакуума в системе и соответственно при приложении механических нагрузок они разрушаются в течение нескольких минут. Этот эффект объясняется увеличением хрупкости ПЭК при контакте с органическими средами. Следует отметить, что пленки ПЭК эквимольного состава оказались менее прочными и в водных средах. Образцы таких ПЭК разрушались на "спуске" температуры при 30°C.

Помимо проницаемости пленок ПЭК хитозан-ПАК различного состава по отношению к воде и изопропанолу изучены также проницаемость пленок ПЭК составов 1 : 3 и 2 : 1 по отношению к 1,4-диоксану. Полученные данные представлены на рис. 3. Плотность потока диоксана в интервале 20 - 70°C через пленку ПЭК хитозан-ПАК состава 2 : 1 равна 0.03 - 0.06 кг/м² ч и через пленку состава 1 : 3 - 0.05 - 0.12 кг/м² ч. Таким образом, в

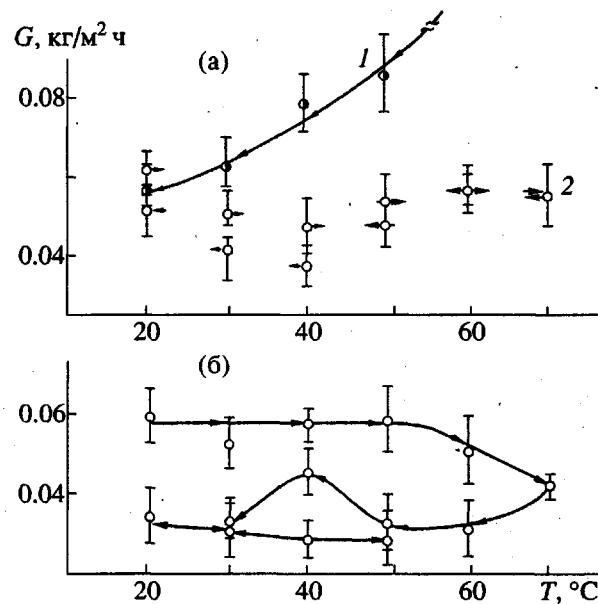


Рис. 2. Температурные зависимости плотности потока изопропанола через пленки ПЭК хитозан-ПАК состава 2 : 1 (1), 1 : 2 (2) (а) и 1 : 3 (б).

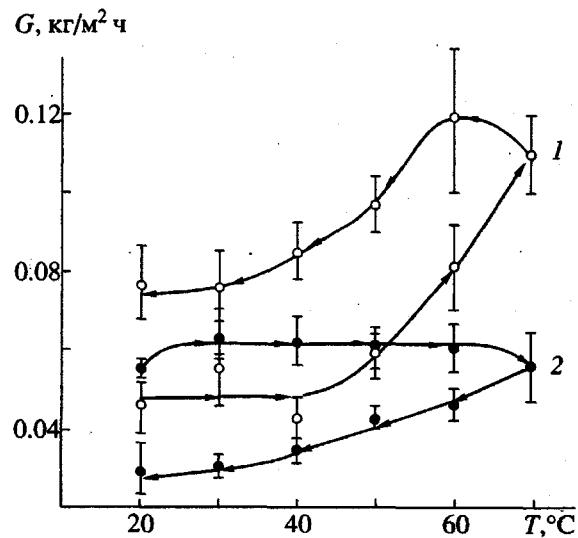


Рис. 3. Температурные зависимости плотности потока 1,4-диоксана через пленки ПЭК хитозан-ПАК состава 1 : 3 (1) и 2 : 1 (2).

отличие от изопропанола диоксан проникает через пленку ПЭК состава 1 : 3 быстрее, чем через пленку ПЭК состава 2 : 1.

Температурные зависимости проницаемости диоксана оказались немонотонными – прямая и обратная зависимости не совпадали. Однако релаксационные процессы в образцах ПЭК составов 2 : 1 и 1 : 3 приводили к различным результатам. Так, в первом случае наблюдалось уменьшение проницаемости пленок при обратном ходе, в то время как ПЭК состава 1 : 3, содержащий из-

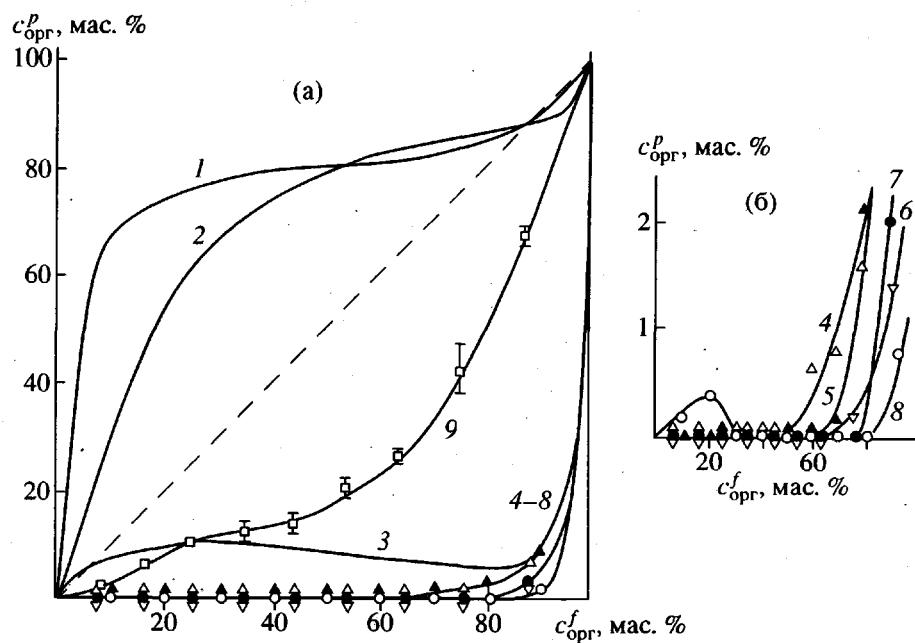


Рис. 4. Диаграммы разделения водно-органических систем. Равновесное испарение со свободной поверхности при атмосферном давлении: 1 – изопропанол–вода; 2 – 1,4-диоксан–вода. Первапорация: 3 – изопропанол–вода, мембрана GFT-standard, 60°C, давление со стороны пермеата 0.03 атм [10]; 4 – изопропанол–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 3, 50°C; 5 – 1,4-диоксан–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 3, 50°C; 6 – изопропанол–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 2, 50°C; 7 – изопропанол–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 2 : 1, 20°C; 8 – 1,4-диоксан–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 2 : 1, 20°C; 9 – изопропанол–вода, пленка ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 1, 20°C. а – общий вид диаграмм разделения; б – увеличенные фрагменты кривых 4 - 9. Зависимости 4 - 9 получены при давлении со стороны пермеата, равном 0.01 атм. Здесь и далее \$c_{\text{org}}^f\$ – содержание органического компонента в исходной смеси, \$c_{\text{org}}^P\$ – его содержание в пермеате.

быток ПАК, становился более проницаемым для диоксана.

Полученные экспериментальные данные показывают, что проницаемость ПЭК хитозан–ПАК различного состава по отношению к воде на 1 - 2 порядка превышает их проницаемость по отношению к органическим веществам. Плотность потока воды через ПЭК хитозан–ПАК закономерно увеличивалась с ростом содержания хитозана в ПЭК, в то время как между плотностью потока органических соединений и составом ПЭК не удается обнаружить корреляций. Ни одна из полученных температурных зависимостей проницаемости не описывается уравнением Аррениуса. Отклонения от него наиболее ярко выражены в случае проницания органических соединений. В условиях первапорации в ПЭК протекают структурные перестройки, проявляющиеся в необычном характере температурной зависимости плотности потока.

Первапорационное разделение водно-органических смесей

Наиболее распространенную задачу, решаемую методом первапорации (испарения через

мембрану) представляет собой обезвоживание органических растворителей. Многолетние исследования большого числа различных по химическому строению и надмолекулярной структуре полимеров привели к созданию весьма ограниченного числа применяемых сегодня промышленных мембран. Наибольшее распространение получила появившаяся первой на мировом рынке в начале 80-х годов мембрана GFT. Верхний селективный слой GFT состоит из частично спиртового ПВС, который помещен на ультрафильтр с асимметричными порами из ПАН. Нижний слой полизэфирного нетканого волокна обеспечивает дополнительную прочность мембранны [9]. На мембране GFT традиционно осуществляется обезвоживание водного раствора этанола азеотропного состава. Однако эта мембрана обладает очень узкой рабочей областью на диаграмме разделения (рис. 4, кривая 3) и неприменима в области средних и низких концентраций органического вещества.

На рис. 4а и 4б приведены диаграммы разделения смесей изопропанол–вода и диоксан–вода на пленках ПЭК различных составов. Для сравнения на том же рисунке изображены кривые равновесия жидкость–пар для систем изопропанол–вода

(кривая 1) и диоксан–вода (кривая 2), характеризующие разделение при равновесном испарении со свободной поверхности. В интервале составов водно-органической жидкой фазы 0 - 80 мас.% в паровой фазе практически отсутствует органическое вещество. Поэтому точки, отвечающие кривым 4 - 8, располагаются на оси абсцисс, и для удобства изображения они смещены относительно друг друга по оси ординат.

На пленке ПЭК хитозан–ПАК состава 2 : 1 изучено разделение смесей изопропанол–вода и диоксан–вода при 20°C. Как следует из рис. 4 (кривые 7, 8), при содержании в исходной смеси органического компонента 0 - 80 мас.% в пермеате обнаруживается практически только вода. Так, при концентрации диоксана в смеси 10 мас.% коэффициент разделения $\alpha = 900$ и селективность $\phi = 98\%$, при концентрации 20 мас.% $\alpha = 1000$ и $\phi = 98\%$ (рис. 4б, кривые 7, 8). В интервале концентраций диоксана 30 - 80 мас.% и изопропанола 0 - 80 мас.% в пермеате не удается обнаружить органические соединения. Учитывая погрешность аналитического определения, нами оценен нижний предел значений $\alpha \cdot 10^3 - 10^4$ и $\phi 97 - 99\%$. При высоких концентрациях органических соединений (≥ 90 мас.%) в пермеате обнаруживается 0.8 мас.% диоксана и 2.4 мас.% изопропанола. Из совпадения диаграмм разделения смесей изопропанол–вода и диоксан–вода, приведенных на рис. 4а, следует, что природа органического соединения не влияет заметно на степень разделения водно-органических смесей.

Как было показано выше, гидрофильность ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 2 ниже по сравнению с ПЭК состава 2 : 1, обогащенного хитозаном. Соответственно поток воды через пленку ПЭК состава 1 : 2 ниже. Чтобы достичь достаточно высокой производительности, мембранны из ПЭК, обогащенных ПАК, испытывали при 50°C. Как следует из диаграммы разделения, приведенной на рис. 4а и 4б (кривая 6), на пленке ПЭК состава 1 : 2 в диапазоне концентраций органического вещества 0 - 65 мас.% при 50°C наблюдается практическое полное разделение смеси, при этом α изменяется в интервале 700 - 2000.

Разделение смеси изопропанол–вода на пленке ПЭК хитозан–ПАК состава 1 : 3, которое проводили также при 50°C (рис. 4б, кривая 4), происходило несколько менее эффективно, чем описанное выше для пленки ПЭК состава 1 : 2. Интервал концентраций спирта, в котором имело место практическое полное разделение смеси изопропанол–вода, составлял 0 - 45 мас.%, а для смеси диоксан–вода эта область соответствует содержанию диоксана в исходной смеси 0 - 70 мас.%. Для этой пленки ПЭК, как следует из сравнения кривых 4 и 5 на рис. 4б, диаграммы разделения систем изопропанол–вода и диоксан–вода практиче-

ски совпадают, т.е. как и для пленки ПЭК состава 2 : 1, эффективность разделения не зависит от природы органического компонента.

Диаграммы разделения для ПЭК хитозан–ПАК, обогащенных либо хитозаном, либо ПАК, близки друг к другу и в то же время принципиально отличаются от диаграмм разделения для большинства гидрофильных мембран, например для GFT. Для мембранны GFT, как видно из кривой 3 на рис. 4а, перенос более растворимого в полимере вещества – воды облегчает миграцию второго компонента – органического, что приводит к ухудшению разделения при повышении концентрации воды в смеси. Напротив, используя описанные выше ПЭК, можно осуществить практическое полное разделение водно-органической смеси даже при низких концентрациях органического компонента. Такая диаграмма разделения встречается крайне редко и была ранее получена для ПЭК на основе сульфата целлюлозы [3 - 5].

На рис. 5 показана зависимость плотности потока смесей изопропанол–вода и диоксан–вода через пленку ПЭК хитозан–ПАК составов 2 : 1 и 1 : 2 от концентрации органического вещества в исходной смеси. Поскольку в пермеате обнаруживается практически только вода, его поток закономерно возрастает при уменьшении концентрации органического компонента в исходной смеси. Интересно отметить увеличение погрешности определения величин плотностей потока при уменьшении концентрации органического компонента в исходном растворе. Это связано с развитием кинетических нестабильностей, т.е. с появлением в системе ярко выраженных флюктуаций. Однако кинетические закономерности трансмембранных переносов требуют специального рассмотрения.

На рис. 5 приведены также зависимости парциальных потоков воды (кривые 4 и 5) и органических соединений (кривые 6 и 7) через пленку ПЭК состава 2 : 1 от состава водно-органических смесей, рассчитанные в предположении аддитивности потоков

$$G = G_1^0 x_1 + G_2^0 x_2,$$

где G_1^0 и G_2^0 – потоки чистой воды и чистого органического вещества, измеренные для отдельных компонентов, x_1 и x_2 – мольные доли воды и органического компонента в исходной смеси соответственно. Значительное уменьшение потока воды по сравнению с предсказанным из предположения аддитивности указывает на то, что в процессе переноса между пермеатом и веществом мембранны ПЭК осуществляются сильные взаимодействия. Парциальные потоки спирта и диоксана, рассчитанные из предположения аддитивности (кривые 6 и 7) должны быть на 1 - 2 порядка меньше парциального потока воды. В то же вре-

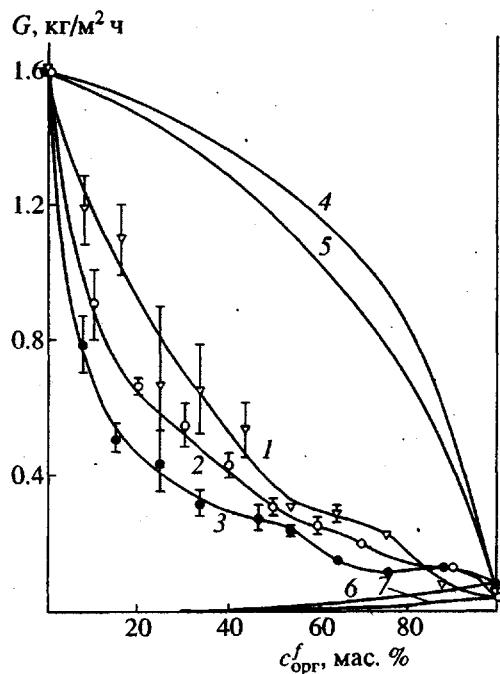


Рис. 5. Концентрационные зависимости проницаемости пленок некоторых ПЭК хитозан-ПАК по отношению к водно-органическим системам. 1 — плотность потока смеси изопропанол-вода через пленку ПЭК хитозан-ПАК состава 1 : 2, 50°C; 2, 3 — плотности потоков смесей 1,4-диоксан-вода и изопропанол-вода соответственно через пленку ПЭК хитозан-ПАК состава 2 : 1, 20°C; 4, 5 — плотности потока воды; 6, 7 — плотности потока органического компонента для смесей изопропанол-вода и 1,4-диоксан-вода соответственно, вычисленные из предположения аддитивности.

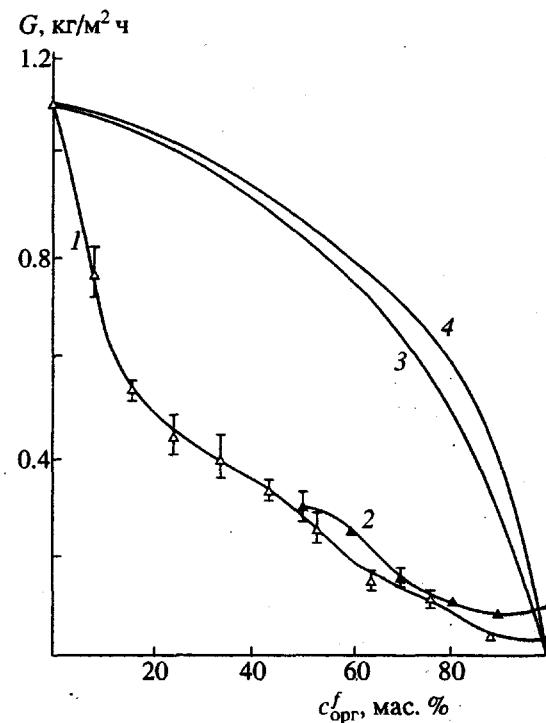


Рис. 6. Концентрационные зависимости проницаемости пленок ПЭК хитозан-ПАК состава 1 : 3 по отношению к водно-органическим системам при 50°C. 1, 2 — плотности потока смесей изопропанол-вода и 1,4-диоксан-вода соответственно; 3, 4 — плотности потока воды для смесей изопропанол-вода и 1,4-диоксан-вода соответственно вычисленные из предположения аддитивности.

мя измеренные нами парциальные потоки органических веществ оказались гораздо ниже и близки к нулю. Это означает, что не только присутствие органического компонента в смеси снижает поток воды, но и присутствие воды в смеси приводит к значительному уменьшению потоков спирта и диоксана.

Концентрационные зависимости плотности потока смесей изопропанол-вода и диоксан-вода, представленные на рис. 6 для пленки хитозан-ПАК 1 : 3, аналогичны приведенным выше для пленок ПЭК составов 1 : 2 и 2 : 1. В диапазоне концентраций 50 - 100 мас.% органического вещества в смеси концентрационные зависимости проницаемости для обеих водно-органических систем практически совпадают (кривые 1 и 2).

Пленка ПЭК состава 1 : 1 по своим разделительным характеристикам принципиально отличается от нестехиометрических ПЭК, рассмотренных выше, и приближается к таким известным гидрофильтральным мембранам, как GFT. Об этом свидетельствует S-образный вид диаграммы разделений (рис. 4а, кривая 9) и положительные от-

клонения концентрационной зависимости проницаемости пленки от аддитивности в области низких концентраций изопропанола (рис. 7, кривые 4, 5). Положительные отклонения от аддитивности означают увеличение подвижности молекул спирта при возрастании степени набухания пленки. В тоже время парциальные потоки воды характеризуются отрицательными отклонениями от аддитивности также, как это наблюдалось на пленках других составов (рис. 7, кривые 2, 3). Из приведенных на рис. 4а данных можно видеть, что пленка хитозан-ПАК 1 : 1 малоэффективна как мембра на для разделения водно-органических систем. При любой концентрации смеси в пермеате содержится значительное количество изопропанола, а коэффициент разделения α составляет 3 - 5, что на 2 - 3 порядка ниже значений α для других пленок. Концентрационная зависимость плотности потока смеси изопропиловый спирт-вода через пленку ПЭК состава 1 : 1 проходит через минимум в области 60 мас. % спирта (рис. 7, кривая 1). Рост потока пермеата в области высоких концентраций спирта обусловлен, вероятно, высоким значением потока самого спирта. Отметим, что полу-

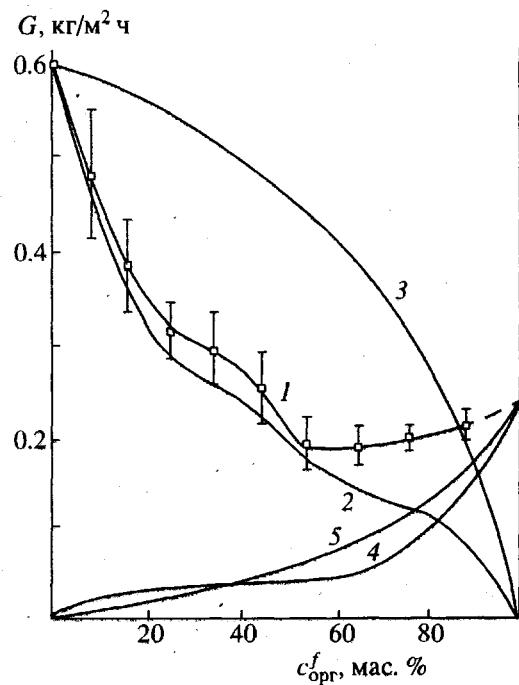


Рис. 7. Концентрационные зависимости проницаемости пленок ПЭК хитозан-ПАК состава 1 : 1 по отношению к изопропанолу при 20°C. 1 – плотность потока смеси изопропанол–воды; 2 – плотность потока воды; 3 – плотность потока воды, вычисленная из предположения аддитивности; 4 – плотность потока изопропанола; 5 – плотность потока изопропанола, вычисленная из предположения аддитивности.

чение экспериментальных данных по проницанию чистого спирта оказалось невозможным из-за разрушения пленки в условиях первапорации. Полученное экстраполяцией к 100%-ному содержанию спирта в исходной смеси значение плотности потока изопропанола (рис. 7, кривая 1) составило 0.24 кг/м² ч, т.е. имело тот же порядок величин, что и плотность потока воды ($G = 0.6$ кг/м² ч). Можно предположить, что в стехиометрических ПЭК по каким-либо причинам не осуществляется специфическое взаимодействие макромолекул с

молекулами воды, что приводит к значительному ухудшению разделения водно-органических смесей такими мембранами.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о перспективности ПЭК на основе хитозана и ПАК для первапорационного разделения водно-органических смесей. Важной характеристикой ПЭК, определяющей производительность и селективность первапорационных мембран, является состав ПЭК. Наилучшей селективностью разделения характеризуются мембранны из нестехиометрических ПЭК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsuimoto M., Karakane H., Maeda Y., Tsugaya H. // Proc. 4th Int. Conf. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1989. P. 157.
2. Karakane H., Tsuimoto M., Maeda Y., Satoh K., Honda Z. // Proc. 3d Int. Congr. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1988. P. 194.
3. Schwarz H.-H., Apostel R., Richau K., Paul D. // Proc. 6th Int. Conf. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1992. P. 233.
4. Schröter I., Rodicker H., Radke N. // Proc. 5th Int. Conf. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1991. P. 484.
5. Schwarz H.-H., Richau K., Paul D. // Proc. 5th Int. Conf. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1991. P. 79.
6. Калиожная Р.И., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2786.
7. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
8. Скорикова Е.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
9. Волков В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 208.
10. Will B., Lichtenhaller R.N. // Proc. 5th Int. Conf. Perv. Process. Chem. Ind./Ed. by Bakish R. Englewood, 1991. P. 216.

Pervaporation Membranes Based on Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic Acid)

E. P. Ageev, S. L. Kotova, E. E. Skorikova, and A. B. Zezin

Moscow State University
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Films based on polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) with different compositions were prepared, and their pervaporation properties for separation of aqueous organic solutions were studied. In this case, the permeation rates of water were shown to be 1–2 orders of magnitude higher than the permeation rates of organic components. The polycomplexes with ratios between positively and negatively charged ionogenic groups of 2 : 1, 1 : 2, and 1 : 3 were found to be highly selective membrane materials. Pervaporation membrane materials based on the polycomplexes allowed an almost complete water recovery from organic components and were characterized by rather high permeability. Concentration dependences of membrane permeability to aqueous organic solutions were characterized by a negative deviation from additivity.