

УДК 544.6.076.342,66.087.97,544.725.2

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА АНИЗОТРОПНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОЛИАНИЛИНА

© 2023 г. Н. В. Лоза^{а, *}, Н. А. Кутенко^а, Н. А. Кононенко^а, Ю. М. Вольфович^б, В. Е. Сосенкин^б

^аФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Выполнена комплексная характеристика базовых гетерогенных катионообменных мембран МК-40 и Ralex СМН и композитных мембран с полианилином на их основе, включающая определение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, измерение вольтамперных кривых в растворах хлоридов натрия, кальция, магния и соляной кислоты и кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, а также оценку транспортно-структурных параметров двухфазной модели проводимости структурно-неоднородной мембраны. Определено время синтеза полианилина на поверхности катионообменных мембран методом последовательной диффузии раствора окислителя и мономера через мембрану в воду для получения образцов с анизотропной структурой и асимметричными электротранспортными свойствами. На основании анализа электротранспортных свойств, структурных характеристик и модельных транспортно-структурных параметров мембран в растворах одно- и двухзарядных ионов показано, что полученные материалы являются перспективными для применения в процессах электродиализного обессоливания многокомпонентных растворов.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, полианилин, окислительная полимеризация, модифицирование, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, порометрическая кривая, селективность, вольтамперная характеристика

DOI: 10.31857/S2218117223030057, EDN: EPUCOD

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость совершенствования электро-мембранной технологии переработки многокомпонентных промышленных растворов, в том числе пищевых сред, требует поиска новых мембранных материалов, которые будут сохранять свои транспортные характеристики, в том числе селективность, в присутствии полизарядных ионов, а также способствовать уменьшению осадкообразования в процессе электродиализа [1–3]. Одним из подходов к решению этой проблемы является модифицирование ионообменных мембран [4–8]. Перспективным модификатором является полианилин (ПАНИ), который позволяет придавать мембранам избирательную селективность [9–11] и понижать электроосмотическую проницаемость, что важно для процессов электродиализного концентрирования [12]. Определяющее влияние на свойства композитов оказывает содержание и распределение ПАНИ в фазе мембраны, которые, в свою очередь, зависят от условий окислительной

полимеризации анилина в темплатной полимерной матрице: концентрации анилина и окислителя, продолжительности синтеза, природы окислителя, фоновой кислоты и растворителя, наличия концентрационного и/или электрического поля и т.д. [13–15]. ПАНИ может локализоваться на поверхности или в объеме мембраны в зависимости от того, является окислитель коионом или противоионом по отношению к исходной мембране [14, 15]. Однако, если на поверхности гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК образуется сплошной слой ПАНИ, то на поверхности гетерогенной мембраны МК-40 цепи ПАНИ образуются главным образом на зернах ионообменной смолы [16]. Следствием этого являются существенно меньшие эффекты в изменении диффузионной проницаемости и удельной электропроводности гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ по сравнению с МФ-4СК/ПАНИ, а также отсутствие существенной асимметрии в параметрах вольтамперной характеристики (ВАХ) [9, 16]. Однако можно предположить, что увеличение продолжительности

сти синтеза ПАНИ приведет к возрастанию его количества и формированию более плотного слоя на поверхности гетерогенной мембраны, что позволит придать ей необходимые свойства, в том числе специфическую селективность по отношению к переносу однозарядных ионов, критерием которой является наличие существенной асимметрии параметров ВАХ модифицированной мембраны [9].

В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния времени синтеза ПАНИ в поверхностном слое гетерогенных мембран МК-40 и Ralex CMH на их электротранспортные свойства и структурные характеристики. В задачу работы входило получение композитов на основе катионообменных мембран и ПАНИ, изучение концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости исходных и модифицированных мембран в растворах хлоридов натрия, кальция, магния и соляной кислоты, измерение вольтамперных кривых и кривых распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, а также оценка транспортно-структурных параметров двухфазной модели проводимости структурно-неоднородной мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Катионообменные мембраны МК-40 (ООО «Щекиноазот», Россия) и Ralex CMH (MEGA as, Чехия) на основе сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом, полиэтилена и армирующей ткани (капрона и полиэфирсульфона соответственно) готовили к эксперименту путем выдерживания в этаноле в течение 6 ч и затем последовательно по 48 ч в насыщенном растворе NaCl, в растворах NaCl с концентрацией 100 и 30 г/л. После этого мембраны промывали дистиллированной водой и помещали на 48 часов в 10% раствор соляной кислоты для перевода в H^+ -форму или в 10% раствор хлорида натрия, кальция или магния для перевода в соответствующую ионную форму. Далее мембраны отмывались деионизованной водой до постоянного значения ее сопротивления.

Обменную емкость (Q , ммоль/г_{сух}) образцов в H^+ -форме определяли методом смещения равновесия. Толщина мембран (l , мкм) измерялась с помощью микрометра для образцов в Na^+ -форме и составляла 530 мкм для мембраны МК-40 и 500 мкм для мембраны Ralex CMH. Определение содержания воды в набухшей мембране (W , %) проводили методом воздушно-тепловой сушки при температуре 105°C. Для изучения распределения воды в образцах по энергиям связи и эффективным радиусам пор использовался метод эталонной

контактной порометрии. Погрешность определения объема пор в различных материалах не превышает 1% [17]. Изображения поверхности исходных и модифицированных мембран в набухшем состоянии были получены с помощью оптического микроскопа AxioCam MRc5 ZEISS.

Измерения электротранспортных характеристик мембран проводили в изотермических условиях при 25°C в растворах хлорида натрия и кальция, магния и соляной кислоты в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 моль-экв./л. Перед измерением мембраны приводили в равновесие с раствором электролита соответствующей концентрации. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P , м²/с) определили в ходе диффузии раствора электролита через мембрану в деионизованную воду [18]. Удельная электропроводность мембран (κ_m , См/м) была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, измеренному потенциостатом с модулем измерения импеданса P-45X + FRA-24M как активная часть импеданса на частоте переменного тока 50–500 кГц с использованием ртутно-контактного метода [19]. Погрешность определения P и κ_m на одном образце мембраны не превышала 5%.

ВАХ ионообменных мембран измеряли по методике, подробно описанной в [16], со скоростью развертки постоянного тока 1×10^{-4} А/с в растворах соляной кислоты, хлоридов натрия, кальция и магния с одинаковой молярной концентрацией эквивалентов 0.05 моль-экв./л. В качестве основных параметров ВАХ использовали плотность предельного тока (i_{lim}), наклоны омического и сверхпредельного участков, соответствующие проводимости электромембранной системы (ЭМС), протяженность плато предельного тока (Δ). Определение всех характеристических параметров ВАХ выполняли методом касательных в программе Microsoft Excel. Результаты расчетов усредняли, определяли доверительные интервалы и погрешности, которые не превышали 10%.

Получение анизотропных композитов методом последовательной диффузии мономера и окислителя

Синтез ПАНИ осуществили непосредственно на поверхности катионообменной мембраны в результате окислительной полимеризации анилина методом последовательной диффузии растворов мономера и окислителя через мембрану в воду [15]. В качестве раствора мономера использовали 0.1 моль/л анилина в 0.05 моль/л H_2SO_4 , а в качестве раствора окислителя — персульфат аммония с концентрацией 0.1 моль/л. Количество образующегося модификатора зависело от времени контакта мембраны с раствором окислителя, которое варьировалось от 1 до 4 ч. В результате на

Таблица 1. Влагосодержание и обменная емкость исходных и модифицированных ПАНИ катионообменных мембран (время синтеза ПАНИ в часах указано в названии образца)

Образец	Время контакта с окислителем, ч	W , %	Q , ммоль/Г _{сух}
МК-40	—	35	2.06
МК-40/ПАНИ_1	1	34	2.44
МК-40/ПАНИ_2	2	37	2.40
МК-40/ПАНИ_3	3	36	2.45
МК-40/ПАНИ_4	4	36	2.38
Ralex СМН	—	35	1.78
Ralex СМН/ПАНИ_1	1	34	2.30
Ralex СМН/ПАНИ_2	2	35	2.29
Ralex СМН/ПАНИ_3	3	36	2.32
Ralex СМН/ПАНИ_4	4	36	2.26

поверхности мембраны со стороны камеры, заполненной раствором окислителя, происходило образование ПАНИ, о чем свидетельствовало появление зеленой окраски этой поверхности мембраны. Следует отметить, что при увеличении времени модифицирования до 4 ч на условно немодифицированной поверхности мембран появились отдельные вкрапления зеленого цвета.

После окончания синтеза ПАНИ образцы отмывали в течении суток 0.5 моль/л раствором серной кислоты для удаления непрореагировавшего мономера из фазы мембраны, а затем деионизованной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ПАНИ на физико-химические свойства катионообменных мембран

В табл. 1 представлены обменная емкость и влагосодержание исходных и модифицированных катионообменных мембран. Как видно из таблицы, для обеих катионообменных мембран наблюдается увеличение значений Q на 15–30% независимо от времени их модифицирования. Изменение величины Q может быть вызвано двумя факторами: ионообменной реакцией между хлорид-анионами, которые являются противоионами по отношению к азотсодержащим положительно заряженным центрам ПАНИ и OH^- -группами раствора щелочи и расходом OH^- -групп на переход ПАНИ из одной формы в другую. В любом случае наблюдаемое кажущееся увеличение обменной емкости происходит в результате появления ПАНИ и не связано с собственно обменной емкостью образцов. Для корректного определения величины Q нужно использовать метод, исключая переходы ПАНИ из одной формы в дру-

гую в результате изменения рН и ионообменные реакции между функциональными группами ПАНИ и раствором.

Обнаружено, что влагосодержание катионообменных мембран, определенное методом воздушно-тепловой сушки, не изменяется после их модифицирования ПАНИ в пределах погрешности эксперимента (табл. 1). Однако детальное исследование распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, выполненное методом эталонной контактной порометрии (рис. 1), позволило обнаружить влияние ПАНИ на характеристики пористой структуры гетерогенных мембран. Как и следовало ожидать, в структуре гетерогенных мембран помимо микро- и мезопор имеются также макропоры достаточно крупного размера, заполненные свободной водой или равновесным раствором. Появление полостей с эффективным радиусом 10^3 – 10^4 нм обусловлено образованием зазоров на стыке частиц смолы и полиэтилена, неоднородности порядка 10^5 нм связаны с присутствием в мембране волокон армирующей ткани. Как видно из интегральных и дифференциальных порометрических кривых модифицированных мембран, влияние ПАНИ проявляется в уменьшении объема пор с радиусом более 100 нм. Это связано с тем, что, как упоминалось выше, цепи ПАНИ образуются главным образом на зернах ионообменной смолы, вытесняя воду из макропор.

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой (V_0), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности (S) и расстояние между фиксированными ионами (L) по формулам, приведенным в [20]. Кроме того, была рассчитана доля селективных микро- и мезопор в общем объеме пор мембраны ($V_{\text{гель}}/V_0$) и объемная доля макропор, за-

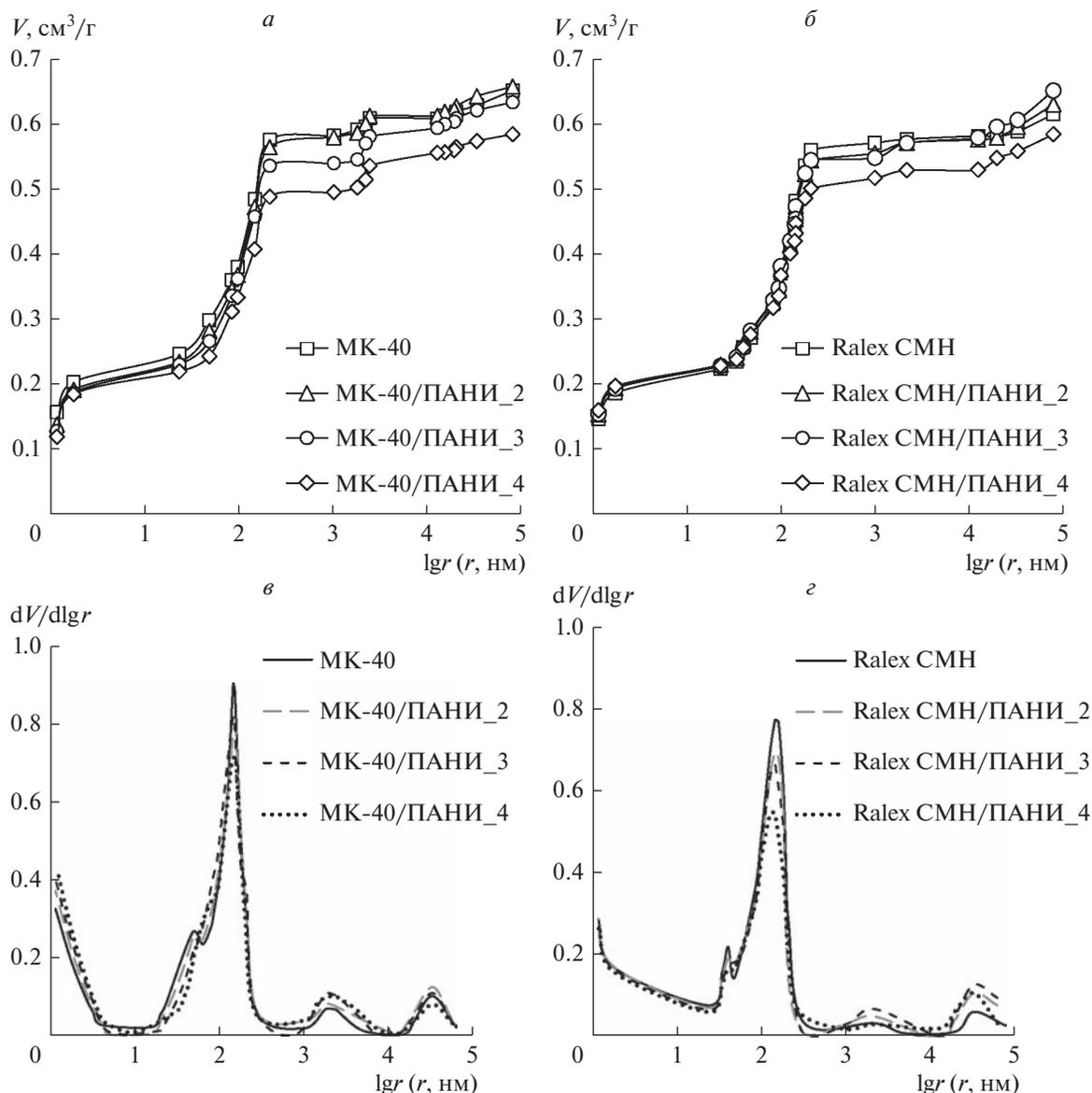


Рис. 1. Интегральные (*а, б*) и дифференциальные (*в, г*) порометрические кривые для мембран МК-40 (*а, в*) и Ralex CMH (*б, г*) и композитов с ПАНИ на их основе.

полненных свободной водой, в набухшей мембране ($V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$). Полученные структурные характеристики исходных и модифицированных мембран представлены в табл. 2.

Из представленных в таблице данных видно, что изменение практически всех характеристик пористой структуры гетерогенных мембран после их модифицирования не является существенным. Только площадь внутренней удельной поверхности S мембраны МК-40 закономерно и значимо уменьшается при увеличении времени модифицирования. Однако для мембраны Ralex CMH такой эффект не наблюдается.

Изображения поверхности исходных и модифицированных мембран приведены на рис. 2. Поскольку модификатор имеет зеленый цвет, который сильно отличается от светло-желтого цвета исходного материала, это приводит к повышению контрастности изображений. В связи с тем, что ПАНИ образуется на участках ионообменной смолы, а не полиэтилена, отдельные зерна смолы в модифицированных мембранах хорошо визуализируются.

Кроме того, из рис. 2 видно отличие между изображениями мембран МК-40 и Ralex CMH, связанное с тем, что степень помола ионообменной смолы выше в случае мембраны Ralex CMH.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры исходных и модифицированных мембран

Мембрана	$V_0, \text{см}^3/\text{г}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$L, \text{нм}$	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
МК-40	0.65 ± 0.01	404	0.57	0.38	0.26
МК-40/ПАНИ_2	0.66 ± 0.01	376	0.51	0.36	0.27
МК-40/ПАНИ_3	0.63 ± 0.01	364	0.50	0.36	0.26
МК-40/ПАНИ_4	0.66 ± 0.01	350	0.49	0.37	0.25
Ralex СМН	0.62 ± 0.01	374	0.57	0.36	0.26
Ralex СМН/ПАНИ_2	0.63 ± 0.01	389	0.53	0.37	0.26
Ralex СМН/ПАНИ_3	0.65 ± 0.01	388	0.53	0.35	0.27
Ralex СМН/ПАНИ_4	0.59 ± 0.01	393	0.54	0.39	0.24

Так на модифицированной поверхности мембраны МК-40 четко визуализируются отдельные зерна ионообменной смолы и довольно большие промежутки полиэтилена между ними. В то же время на модифицированной поверхности Ralex СМН зерна ионообменной смолы имеют меньший размер и участки полиэтилена между ними существенно меньше по площади. Полученные результаты согласуются с известными из литературы данными [21]. Таким образом, несмотря на близкий состав мембран Ralex СМН и МК-40 структура их поверхности весьма существенно отличается.

Изучение диффузионной проницаемости исходных и модифицированных катионообменных мембран

Изучена диффузионная проницаемость исходных и модифицированных ПАНИ образцов гетерогенных мембран в 0.5 моль-экв./л растворах хлоридов натрия, кальция, магния и соляной кислоты. Величина P исходных мембран в растворе хлорида кальция выше, чем в хлориде магния, что обусловлено большей величиной коэффициента диффузии иона Ca^{2+} в растворе из-за его меньшего размера в гидратированном состоя-

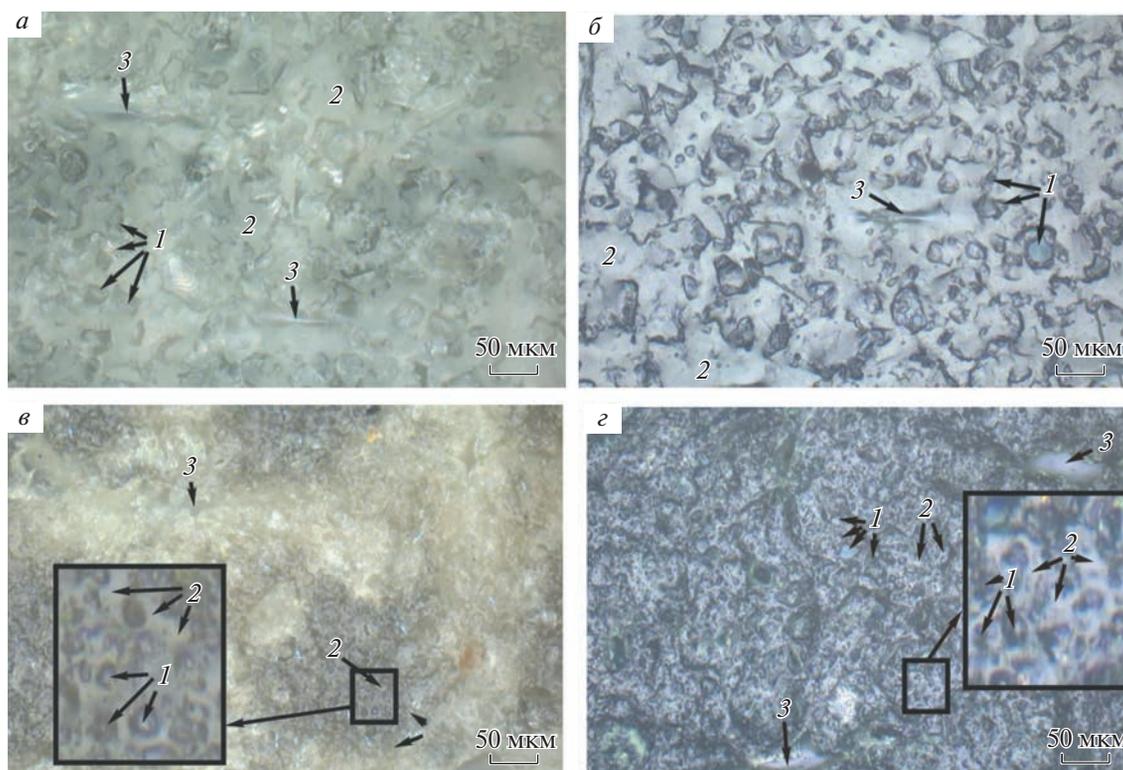


Рис. 2. Изображения поверхности исходных (а, в) и модифицированных в течение 2 ч (б, г) мембран МК-40 (а, б) и Ralex СМН (в, г). 1 – Зерна ионообменной смолы; 2 – полиэтилен; 3 – армирующая ткань.

Таблица 3. Значения $P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$ для модифицированных мембран в растворах электролитов с концентрацией 0.5 моль-экв./л

Образец	$P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$			
	HCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂
МК-40/ПАНИ_1	1.00	0.83	1.02	0.92
МК-40/ПАНИ_2	0.96	1.01	0.98	0.91
МК-40/ПАНИ_3	1.05	0.76	0.88	0.97
МК-40/ПАНИ_4	0.82	0.69	0.87	0.89
Ralex СМН/ПАНИ_1	0.74	0.88	1.06	0.92
Ralex СМН/ПАНИ_2	1.02	1.07	1.04	1.02
Ralex СМН/ПАНИ_3	0.73	0.79	0.92	0.90
Ralex СМН/ПАНИ_4	0.61	0.66	0.91	0.92

нии. Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными в работах [9, 22].

Поскольку ПАНИ расположен преимущественно на одной из поверхностей мембраны, все эксперименты проводились при двух ее ориентациях: модифицированной и исходной поверхностью к потоку электролита. Полученные результаты представлены на рис. 3 и свидетельствуют о том, что максимальная величина P наблюдается для обеих мембран после их модифицирования ПАНИ в течение 2 ч независимо от их ориентации к потоку электролита и природы диффундирующего электролита, однако асимметрия в диффузионных характеристиках при этом практически отсутствует. Дальнейшее увеличение времени модифицирования приводит к уменьшению диффузионной проницаемости полученных образцов обоих типов. Ранее экстремальные зависимости транспортных характеристик от времени модифицирования ПАНИ наблюдались для гомогенных мембран МФ-4СК [23]. Минимальные значения транспортных характеристик (диффузионной проницаемости, удельной электропроводности и числа переноса воды) были обнаружены для образца с временем модифицирования 1 ч, также как в обсуждаемом случае. Объяснением наблюдаемых эффектов в случае гомогенных мембран является образование барьерного слоя ПАНИ [24]. Интересным эффектом, ранее не наблюдаемым для модифицированных мембран, является возрастания диффузионной проницаемости композитов по сравнению с исходными гетерогенными мембранами. В целом свойства гетерогенных мембран менее чувствительны к введению модификаторов из-за особенностей их структуры, поскольку изменения могут быть только в зерне ионообменной смолы и в крупных структурных дефектах, имеющихся на стыке зерен смолы и инертного полиэтилена. В представленной работе обнаружено существенное изменение диффузионной проницаемости модифицированных мембран,

ранее не наблюдавшееся для материалов этого типа. Это может быть перспективным для методов диализной очистки и разделения растворов.

В табл. 3 представлены значения коэффициента асимметрии P для всех композитов, рассчитанные как отношение величины P мембраны в случае ее ориентации слоем ПАНИ к раствору (P_{sol}) и воде (P_{w}). Как видно из таблицы, асимметрия P ($P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$) наиболее выражена для образцов после синтеза ПАНИ в течение 4 ч независимо от природы диффундирующего раствора электролита. Анализируя влияние природы электролита на величину $P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$ можно отметить, что для всех образцов она наиболее выражена в растворах соляной кислоты и хлорида натрия и практически отсутствует при диффузии растворов хлоридов кальция и магния.

Для детального изучения влияния времени модифицирования гетерогенных мембран на их диффузионную проницаемость были измерены концентрационные зависимости P в растворах NaCl для образцов после синтеза ПАНИ в течение 2 и 4 ч (рис. 4).

Оказалось, что модифицирование гетерогенных мембран в течение 2 ч приводит к возрастанию P во всей области исследованных концентраций: в 1.5–2.5 раза в случае мембраны МК-40 и на 20% для мембраны Ralex СМН. Модифицирование мембран в течение 4 ч уменьшает диффузионную проницаемость обеих мембран. Однако если для образца МК-40/ПАНИ_4 величина P остается выше, чем у исходной мембраны МК-40, то для мембраны Ralex СМН/ПАНИ_4 наблюдается уменьшение значений P с ростом концентрации электролита по сравнению с исходной мембраной (рис. 3е). При этом для обоих композитов МК-40/ПАНИ_4 и Ralex СМН/ПАНИ_4 значения P выше в случае ориентации исходной стороной к потоку электролита по сравнению с обратной ориентацией.

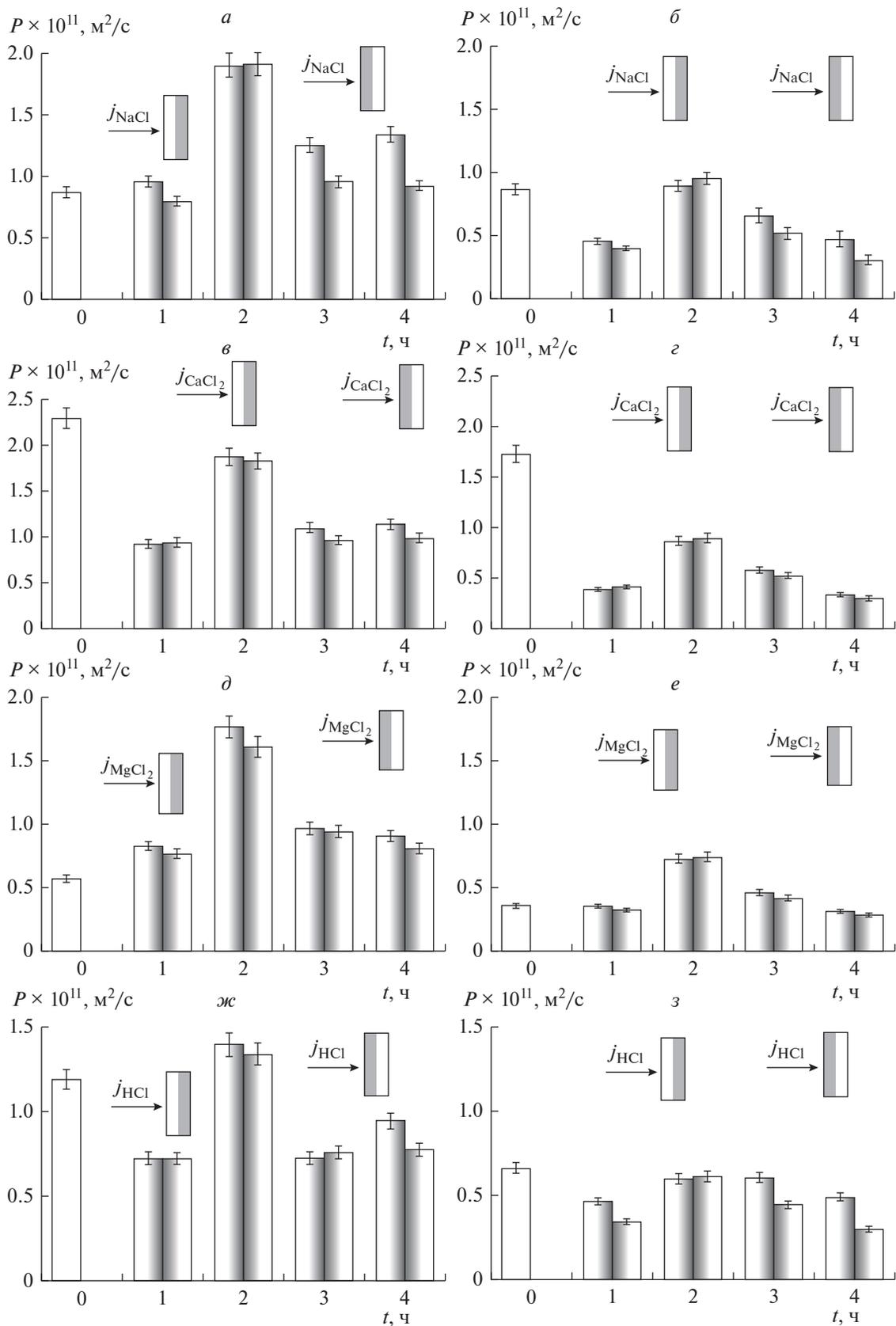


Рис. 3. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости исходных и модифицированных мембран МК-40 (а, в, д, ж) и Ralex СМН (б, г, е, з) в 0.5 моль-экв./л растворах хлоридов натрия (а, б), кальция (в, г), магния (д, е) и соляной кислоты (ж, з). Сторона ПАНИ обозначена серым цветом. На оси абсцисс указано времени контакта мембраны с растворами мономера и окислителя.

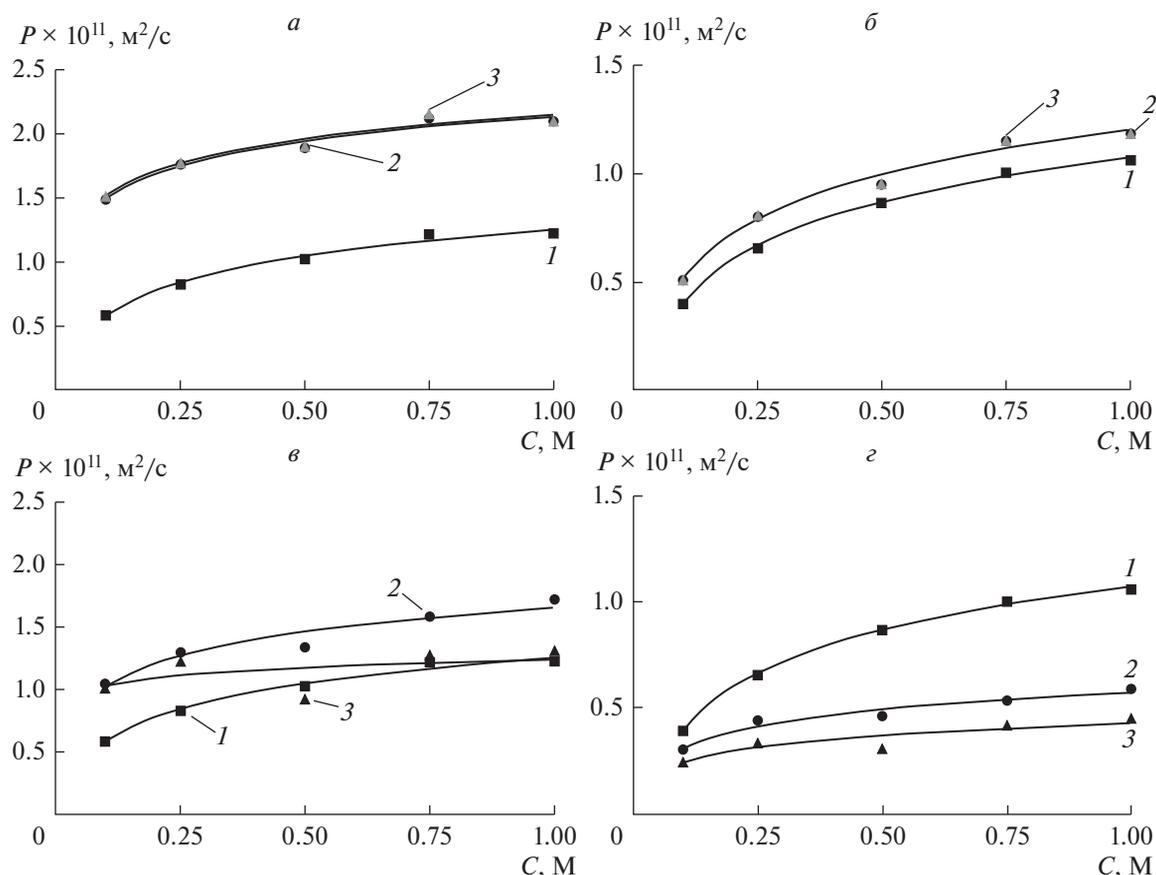


Рис. 4. Концентрационные зависимости P в растворе NaCl образцов мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г), модифицированных в течение 2 (а, б) и 4 (в, г) часов: 1 – исходная мембрана; 2, 3 – модифицированные мембраны; ориентация мембраны к потоку электролита: 2 – исходной стороной, 3 – модифицированной стороной.

Для образцов мембран с времен модифицирования 2 ч асимметрия величины P отсутствует (рис. 4а, 4б). Увеличение времени модифицирования до 4 ч приводит к возникновению выраженной асимметрии величины P (рис. 4в, 4г). При этом $P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$ уменьшается с ростом концентрации диффундирующего раствора NaCl. Так для образца Ralex CMH/ПАНИ_4 значение $P_{\text{sol}}/P_{\text{w}}$ изменяется от 0.8 до 0.7, а для МК-40/ПАНИ_4 – от 0.98, что соответствует отсутствию асимметрии в 0.1 М растворе NaCl, до 0.75 в 1 М растворе NaCl (рис. 4в, 4г).

Таким образом, обнаруженный эффект увеличения асимметрии P с ростом времени модифицирования мембран косвенно указывает на формирование более плотного слоя ПАНИ в поверхностных слоях композитов. Дальнейшее увеличение времени синтеза при данной концентрации окислителя является нецелесообразным, поскольку для образцов после синтеза в течение 4 ч небольшое количество модификатора появляется на условно немодифицированной стороне мембраны. Очевидно, что простым увеличением времени контакта мембраны с окислителем в данных условиях син-

теза ПАНИ будет невозможно развить эффект асимметрии в транспортных свойствах, необходимый для проявления селективности композитов к однозарядным ионам, из-за формирования градиентного распределения ПАНИ по всей толщине мембраны.

Изучение удельной электропроводности исходных и модифицированных катионообменных мембран

На рис. 5 представлены результаты определения удельной электропроводности исходных и модифицированных мембран МК-40 и Ralex CMH в растворах хлоридов натрия, кальция, магния и соляной кислоты с концентрацией 0.5 моль-экв./л. Для образцов МК-40/ПАНИ_1 и Ralex CMH/ПАНИ_1 наблюдается снижение величины κ_m на 25–40% по сравнению с исходной мембраной во всех растворах. Дальнейшее увеличение времени синтеза ПАНИ по-разному влияет на величину κ_m композитов. Так в случае мембраны МК-40 в растворах хлоридов кальция и магния наблюдается возрастание κ_m от 0.12 до 0.39 См/м с уве-

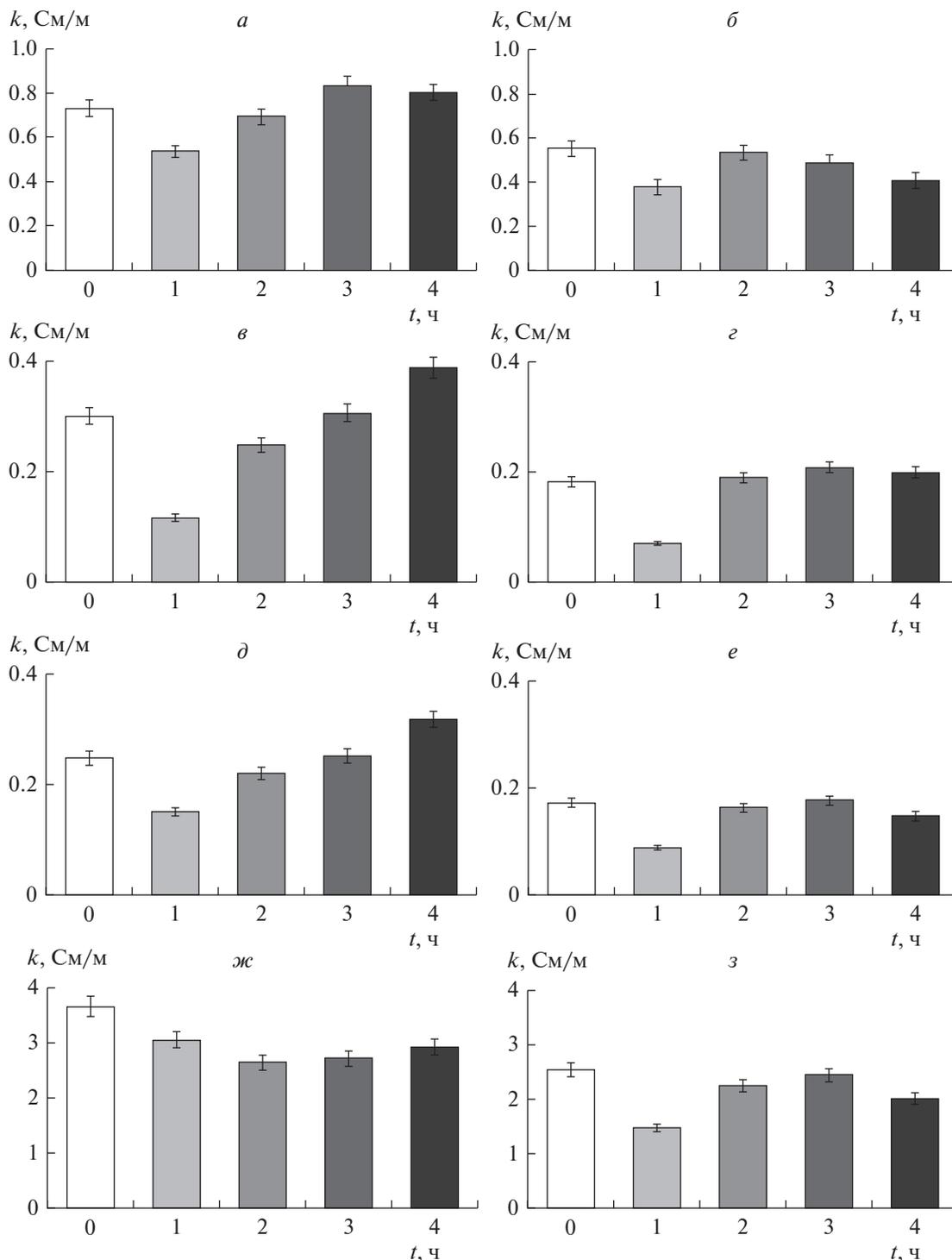


Рис. 5. Удельная электропроводность исходных и модифицированных мембран МК-40 (а, в, д, ж) и Ralex SMN (б, г, е, з) в растворах NaCl (а, б), CaCl₂ (в, г), MgCl₂ (д, е) и HCl (ж, з) с концентрацией 0.5 моль-экв./л в зависимости от времени модифицирования: 0 – исходный образец, 1–4 – номер образца соответствует времени контакта мембраны с раствором мономера.

личением времени модифицирования от 1 до 4 ч. В растворе хлорида натрия увеличение κ_m в этих условиях менее существенное, а в растворе соляной кислоты величина κ_m практически не зависит

от времени модифицирования в пределах погрешности эксперимента. Для композитов на основе мембраны Ralex SMN и ПАНИ увеличение времени синтеза свыше 1 ч приводит к увеличе-

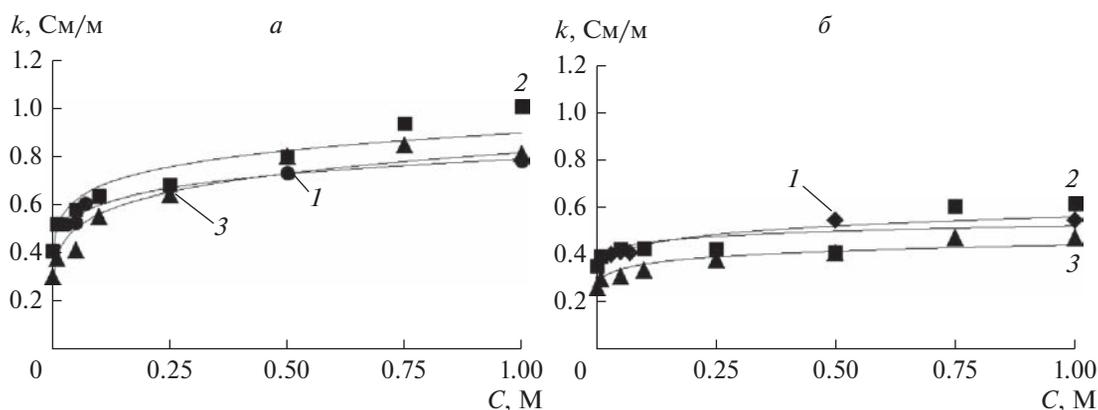


Рис. 6. Концентрационные зависимости k_m в растворе NaCl для мембран МК-40 (а) и Ralex SMH (б) и композитов на их основе: 1 – исходные мембраны; 2, 3 – модифицированные в течение 2 и 4 ч соответственно.

нию их электропроводности до значений, характерных для исходной мембраны. Однако в растворах соляной кислоты и хлорида магния для композита с временем модифицирования 4 ч наблюдается некоторое понижение k_m на 15–25% по сравнению с исходной мембраной.

Как и ожидалось, самые высокие значения k_m для обеих мембран наблюдаются в растворе соляной кислоты, а самые низкие – в хлориде магния. Для модифицированных мембран данная закономерность сохраняется. Кроме того, сравнение значений k_m исходных мембран и композитов с одинаковым временем модифицирования показало, что во всех случаях k_m мембран МК-40 выше, чем Ralex SMH.

Для обеих мембран, модифицированных в течение 2 и 4 ч, были измерены концентрационные зависимости k_m в растворах хлорида натрия в диапазоне концентраций 0.001–1 моль/л (рис. 6).

Анализ полученных данных показывает, что для композита МК-40/ПАНИ_4 во всем диапазоне исследованных концентраций раствора NaCl значения k_m сопоставимы со значениями, характерными для исходной мембраны, а для образца МК-40/ПАНИ_2 концентрационная зависимость k_m лежит несколько выше. В случае композитов на основе мембраны Ralex SMH и ПАНИ концентрационные зависимости k_m совпадают для исходной мембраны и образца Ralex SMH/ПАНИ_2, в то время как для композита Ralex SMH/ПАНИ_4 наблюдаются более низкие значения k_m во всей области исследованных концентраций раствора NaCl.

*Оценка влияния ПАНИ
на транспортно-структурные
параметры мембран и их селективность*

Полученные концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной

проницаемости исходных и модифицированных образцов были обработаны в рамках двухфазной модели проводимости структурно неоднородной мембраны [25]. Это позволило определить транспортно-структурные параметры (ТСП) мембран, характеризующие объемные доли гелевой фазы (f_1) и межгелевого раствора (f_2), ориентацию проводящих фаз по отношению к протекающему электрическому току (α), а также способность гелевой фазы к переносу противоионов и коионов соответственно (κ_{iso} и G). Кроме того, был определен параметр β , характеризующий форму концентрационного профиля внутри мембраны при диффузии электролита. Полученные значения ТСП для исходных мембран и модифицированных ПАНИ в течение 2 и 4 ч представлены в табл. 4. Поскольку модифицированные мембраны имеют асимметричную структуру, то для них ТСП рассчитывались при различной ориентации слоя ПАНИ к потоку электролита.

Анализ полученных ТСП показал, что с увеличением времени модифицирования ПАНИ для обеих гетерогенных мембран уменьшается как объемная доля их гелевой фазы, так и ее проводимость. Увеличение объемной доли межгелевого раствора означает усиление неоднородности мембран после синтеза ПАНИ и согласуется с уменьшением параметра α , что свидетельствует о более хаотическом расположении проводящих фаз в композитах, по сравнению с исходными мембранами. Уменьшение параметров G и β означает возникновение затруднений для диффузии коионов, связанное с появлением в мембране ПАНИ.

Полученные значения ТСП были использованы для расчета чисел переноса противоионов и оценки селективности исследованных образцов. Числа переноса, как и ТСП, рассчитывались при различной ориентации анизотропной мембраны к потоку электролита. На рис. 7 представлены концентрационные зависимости чисел переноса

Таблица 4. Транспортно-структурные параметры исходных и модифицированных мембран при ориентации к потоку электролита немодифицированной (а) и модифицированной (б) стороны

Мембрана	β	α	$G \times 10^{16},$ $M^5 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	f_2	f_1	$\kappa_{\text{iso}}, \text{ СМ/М}$
МК-40	1.28	0.41	9.60	0.11	0.89	0.58
МК-40/ПАНИ_2 (а)	1.14	0.40	4.93	0.16	0.84	0.60
МК-40/ПАНИ_2 (б)	1.14	0.40	4.54			
МК-40/ПАНИ_4 (а)	1.21	0.29	3.51	0.21	0.79	0.46
МК-40/ПАНИ_4 (б)	1.09	0.29	2.27			
Ralex СМН	1.38	0.43	2.00	0.08	0.92	0.43
RalexСМН/ПАНИ_2 (а)	1.37	0.36	2.26	0.11	0.89	0.43
RalexСМН/ПАНИ_2 (б)	1.36	0.37	2.23			
RalexСМН/ПАНИ_4 (а)	1.28	0.33	3.68	0.11	0.89	0.31
RalexСМН/ПАНИ_4 (б)	1.24	0.32	1.29			

противоионов в исходных и модифицированных ПАНИ мембранах МК-40 и Ralex СМН.

Анализ полученных данных показывает, что для образцов МК-40/ПАНИ_2 и МК-40/ПАНИ_4 числа переноса не изменяются в пределах погрешности их определения независимо от ориентации мембраны к потоку электролита. Для образца Ralex СМН/ПАНИ_2 также не выявлено изменений в его селективности, однако для образца Ralex СМН/ПАНИ_4 наблюдается некоторое возрастание чисел переноса по сравнению с исходной мембраной. Увеличение селективности гетерогенных мембран в результате их модифицирования ПАНИ при сохранении высокой электропроводности делает эти материалы весьма перспективными для использования в электродиализе, поскольку такие изменения селективности должны приводить к увеличению выходов по токам по ионам солей и таким образом снижать энергозатраты на деминерализацию растворов.

Влияние ПАНИ на ВАХ мембран МК-40 и Ralex СМН

Для оценки влияния ПАНИ на ВАХ композитных мембран предварительно были измерены ВАХ исходных мембран в растворах хлоридов натрия, кальция, магния и соляной кислоты одинаковой молярной концентрации эквивалентов. Как видно из рис. 8, для обеих мембран величина i_{lim} закономерно имеет максимальные значения в растворах соляной кислоты, уменьшается при переходе к хлориду натрия и достигает минимального значения в растворах хлоридов кальция и магния. Такие изменения величины i_{lim} могут быть связаны с различием в числах переноса катионов в растворах этих электролитов (табл. 5). Аналогичная зависимость величины i_{lim} от природы раствора наблюдается и для всех модифицированных мембран, при этом величина i_{lim} примерно такая же, как для исходных мембран.

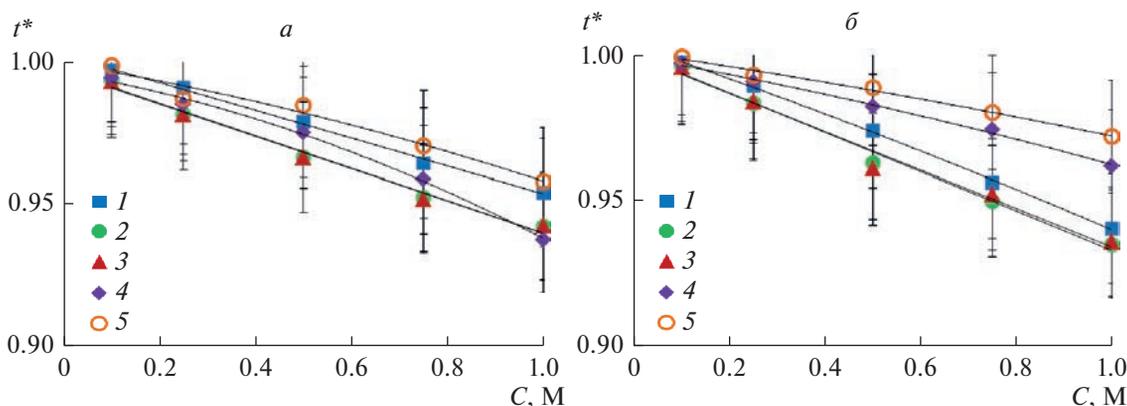


Рис. 7. Концентрационные зависимости чисел переноса протиоионов Na^+ в исходных (1) и модифицированных ПАНИ (2–5) мембранах МК-40 (а) и Ralex СМН (б) (время модифицирования образца: 2, 3 – 2 ч, 4, 5 – 4 ч; ориентация к потоку электролита: 2, 4 – исходной стороной, 3, 5 – модифицированной стороной).

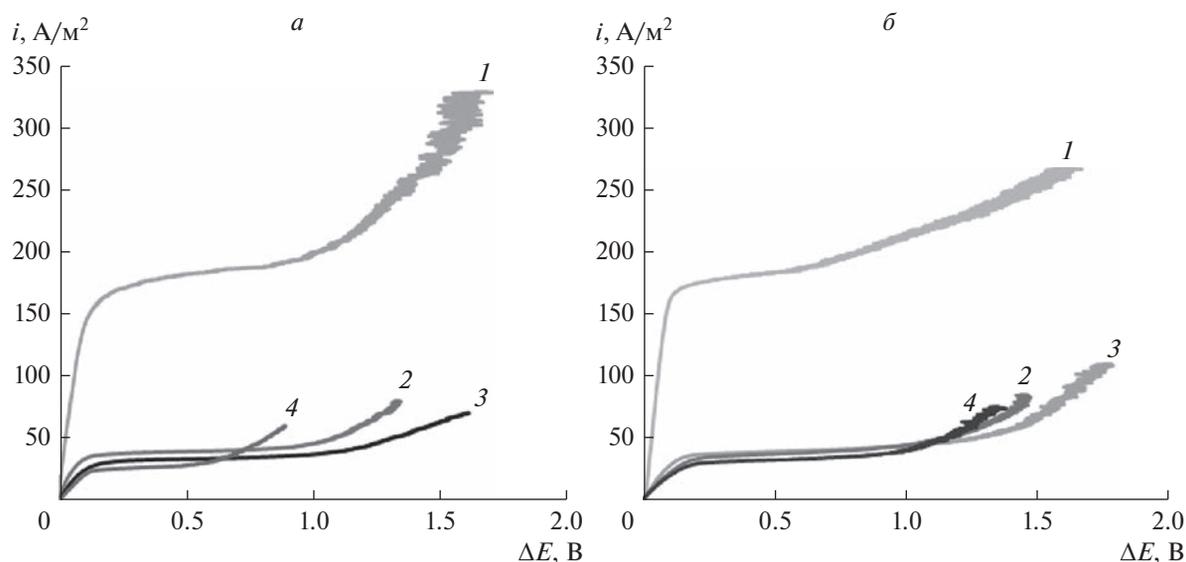


Рис. 8. ВАХ мембраны МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в растворах 0.05 моль-экв./л HCl (1), NaCl (2), CaCl₂ (3), MgCl₂ (4).

Ранее в работе [9] было показано, что наличие существенной асимметрии формы ВАХ, в том числе величины i_{lim} , при различной ориентации мембран к потоку противоионов, может являться маркером наличия специфической зарядовой селективности к одно- и многозарядным ионам. Поэтому измерение ВАХ, как и определение диффузионной проницаемости, проводилось при двух ориентациях. На рис. 9 представлены ВАХ исходной мембраны МК-40 и композитов с ПАНИ на ее основе в 0.05 М растворе HCl. Как видно из рисунка, наиболее выражена асимметрия ВАХ для мембраны МК-40/ПАНИ_2.

Переход ЭМС в сверхпредельное состояние определяется возникающими из-за концентрационной поляризации явлениями, основными из которых являются диссоциация воды на межфазной границе и электроконвекция [27, 28]. При этом проводимость ЭМС в сверхпредельной области, то есть наклон соответствующего участка ВАХ, будет выше в случае более существенного вклада электроконвекции в сверхпредельный перенос ионов по сравнению с диссоциацией во-

ды [29]. В случае мембраны МК-40/ПАНИ_2 при ее ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов видно, что проводимость ЭМС в сверхпредельной области существенно ниже по сравнению с ее обратной ориентацией и с исходной мембраной. Это указывает на преобладающий вклад диссоциации воды в увеличение плотности тока выше предельного значения по сравнению с электроконвекцией. Более сильная диссоциация воды на модифицированных мембранах обусловлена вкладом азотсодержащих групп ПАНИ в каталитический процесс диссоциации воды, поскольку их каталитическая активность выше, чем у сульфогрупп исходной мембраны [30]. Это также подтверждается независимыми исследованиями гетерогенных мембран, модифицированных ПАНИ [16]. Отсутствие аналогичного изменения наклона ВАХ в сверхпредельной области для остальных модифицированных мембран обусловлено тем, что с одной стороны модифицирование ПАНИ однозначно будет приводить к усилению диссоциации воды, а с

Таблица 5. Числа переноса, коэффициенты диффузии катионов и электролитов в растворе [26], плотность предельного тока для мембран МК-40 и Ralex CMH в 0.05 моль-экв./л растворах электролитов

Раствор	t^+	$D^+ \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$D \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$i_{\text{lim}}, \text{ А/м}^2$	
				МК-40	Ralex CMH
0.05 М HCl	0.829	9.34	3.07	173.5 ± 0.4	169.7 ± 5.1
0.05 М NaCl	0.388	1.34	1.61	37.2 ± 1.1	35.4 ± 0.1
0.025 М CaCl ₂	0.436	0.79	1.34	31.7 ± 0.2	32.8 ± 0.5
0.025 М MgCl ₂	0.410	0.71	0.71	24.8 ± 1.0	29.3 ± 0.7

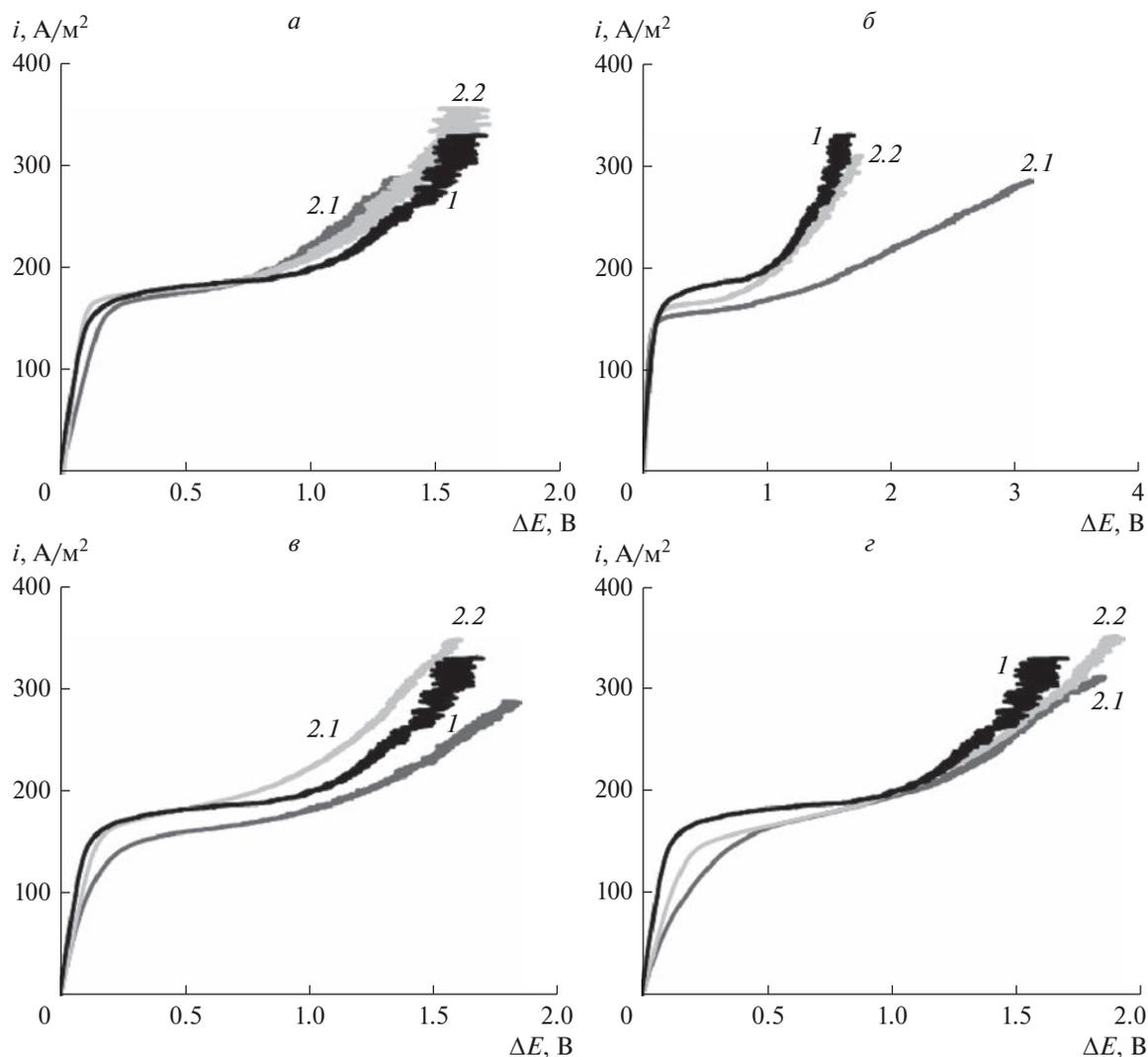


Рис. 9. ВАХ исходной (1) и модифицированных ПАНИ (2.1 и 2.2) мембран МК-40 в растворе 0.05 М НСl, измеренные при разной ориентации к потоку противоионов: модифицированной стороной (2.1) и немодифицированной стороной (2.2). Время контакта с раствором окислителя при получении композитов составляло: а – 1 ч; б – 2 ч; в – 3 ч; г – 4 ч.

другой стороны также будет влиять и на развитие электроконвекции.

В табл. 6 представлены значения i_{lim} и протяженности плато предельного тока (Δ) в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв./л для мембран, модифицированных ПАНИ в течение 1 ч. Зависимость i_{lim} от времени модифицирования для мембран МК-40 и Ralex CMH в 0.05 моль-экв./л растворах НСl и MgCl₂ при обеих ориентациях к потоку противоионов представлена на рис. 10. Анализ полученных результатов показывает, что некоторая асимметрия i_{lim} имеется в растворе хлорида магния для образцов мембраны МК-40, модифицированных в течение 3 и 4 ч.

Протяженность плато предельного тока вместе с наклоном сверхпредельной области ВАХ да-

ет информацию о развитии сопряженных эффектов концентрационной поляризации, приводящих к увеличению тока выше его предельного значения, что характерно только для ЭМС. С точки зрения практического электродиализа, чем меньше величина Δ , тем меньше будут энергозатраты на процесс электродиализа в сверхпредельных токовых режимах. На рис. 11 представлена зависимость величины Δ от времени синтеза ПАНИ в растворах соляной кислоты и хлорида магния. В случае композитов на основе мембраны МК-40 заметна асимметрия величины Δ в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов, которая наиболее выражена в растворе хлорида магния для образцов с временем синтеза ПАНИ 2, 3 и 4 ч, а в растворе хлорида натрия для образца с временем синтеза ПАНИ 2 часа. Для

Таблица 6. Величины плотностей предельного тока и протяженности плато предельного тока в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв./л для мембран, модифицированных ПАНИ в течение 1 ч

Раствор	МК-40/ПАНИ_1		Ralex CMH/ПАНИ_1	
	$i_{lim}, A/M^2$	Δ, B	$i_{lim}, A/M^2$	Δ, B
Модифицированная сторона к потоку противоионов				
0.05 M HCl	160.1 ± 6.4	0.67 ± 0.01	170.3 ± 2.6	1.41 ± 0.08
0.05 M NaCl	35.9 ± 0.5	0.66 ± 0.01	35.9 ± 0.6	0.88 ± 0.05
0.025 M CaCl ₂	33.5 ± 0.2	0.52 ± 0.01	30.1 ± 0.1	0.66 ± 0.02
0.025 M MgCl ₂	25.5 ± 0.3	0.53 ± 0.01	28.4 ± 0.1	0.68 ± 0.01
Немодифицированная сторона к потоку противоионов				
0.05 M HCl	165.3 ± 5.6	1.0 ± 0.1	165.0 ± 12.5	1.42 ± 0.06
0.05 M NaCl	34.9 ± 0.4	0.79 ± 0.02	36.0 ± 0.2	1.05 ± 0.03
0.025 M CaCl ₂	31 ± 0.2	0.71 ± 0.01	33.3 ± 1.5	0.85 ± 0.02
0.025 M MgCl ₂	26.2 ± 0.9	0.61 ± 0.01	30.2 ± 0.8	0.85 ± 0.01

композиатов Ralex CMH/ПАНИ_1 и Ralex CMH/ПАНИ_2 в растворе соляной кислоты независимо от ориентации мембраны наблюдается увеличение величины Δ по сравнению с исходной мембраной в 2 раза. При этом для композиатов по-

сле 3 и 4 ч синтеза ПАНИ обнаружена значительная асимметрия данного параметра в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов. В случае, когда к потоку противоионов обращена исходная сторона мембраны, величина

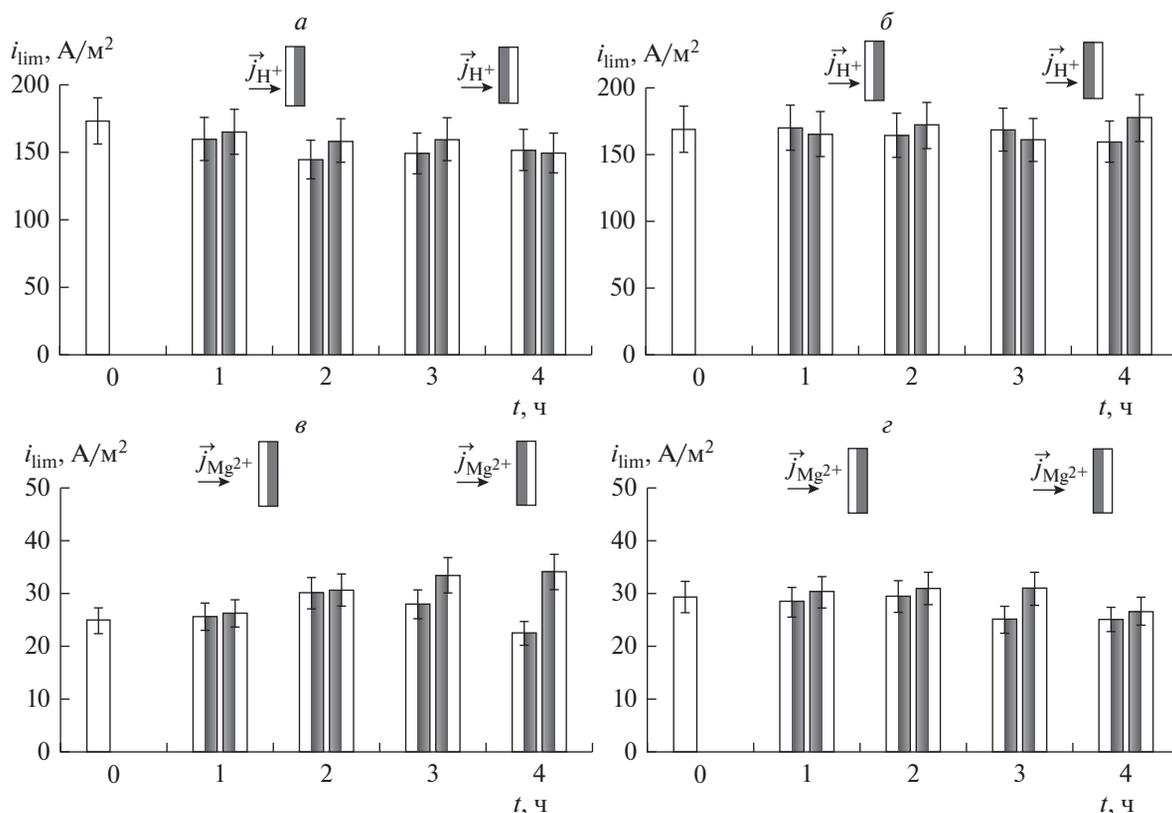


Рис. 10. Зависимость плотности предельного тока от времени модифицирования для мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г) в растворе 0.05 M HCl (а, б) и 0.025 M MgCl₂ (в, г), на оси x указано время модифицирования. Сторона ПАНИ обозначена серым цветом.

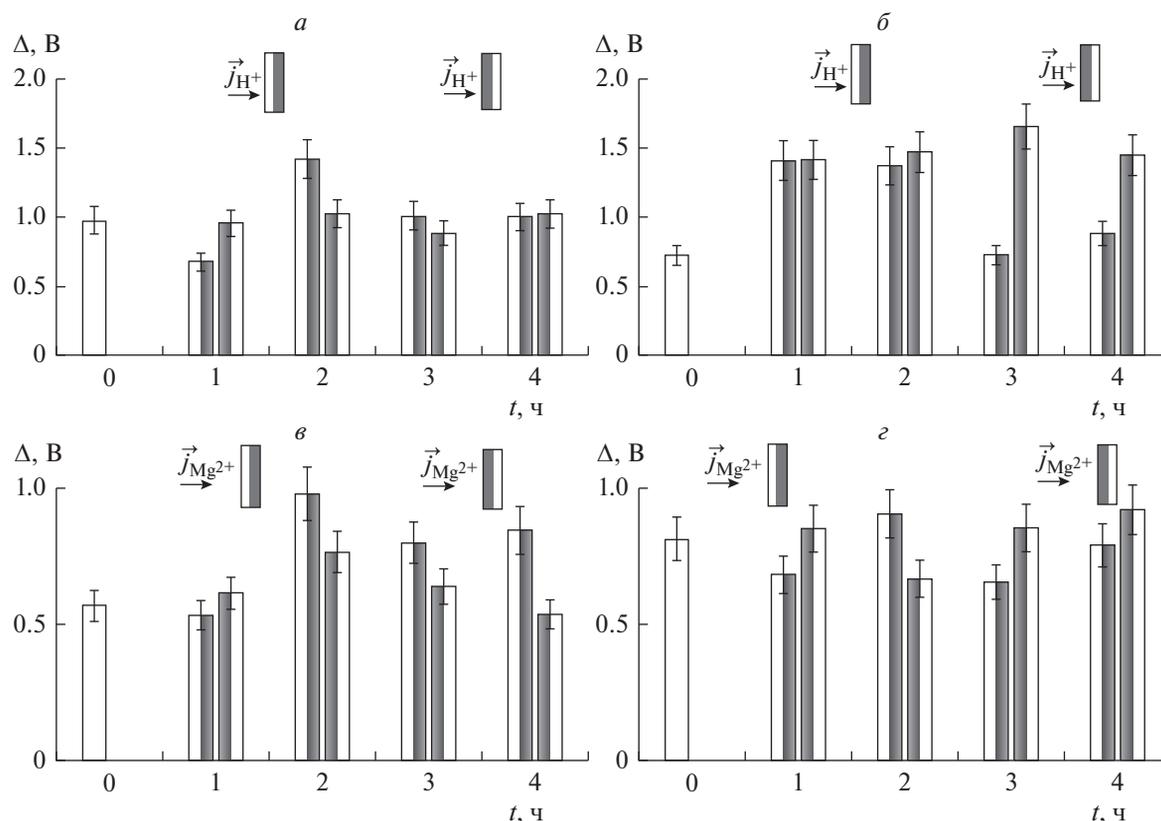


Рис. 11. Зависимость протяженности плато предельного тока от времени модифицирования для мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г) в растворе 0.05 М HCl (а, б) и 0.025 М MgCl₂ (в, г), номер на оси x соответствует времени модифицирования.

Δ сопоставима со значениями, характерными для исходной мембраны, а при обратной ориентации наблюдается увеличение данного параметра в 2 раза. Так для образца Ralex CMH/ПАНИ_3 величина данного параметра, определенная при ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку противоионов, составляет 1.66, а при обратной ориентации 0.73.

Из рис. 11 и табл. 6 видно, что для модифицированных мембран МК-40 в большинстве случаев величина Δ выше в случае ориентации мембраны немодифицированной поверхностью к потоку противоионов. В случае мембран Ralex CMH для образцов с временем модифицирования 3 и 4 ч наблюдается обратная зависимость: более протяженное плато предельного тока имеется на ВАХ мембран при их ориентации модифицированной поверхностью к потоку противоионов. Такое разное поведение мембран в сверхпредельном состоянии обусловлено различной микроструктурой их поверхности. Как было показано выше, на поверхности мембран МК-40 существенно больше непроводящих участков полиэтилена, в которых имеются довольно крупные зерна смолы по сравнению с Ralex CMH, на поверхности которой имеется большое количество мелких зерен смо-

лы, между которыми находятся небольшие участки полиэтилена (рис. 2). В результате образование модификатора на поверхности этих мембран имеет различное влияние на поведение ЭМС в условиях их поляризации постоянным током.

Хорошо известно, что на развитие электроконвекции большое влияние оказывает состояние поверхности ионообменных материалов [31–33]. При этом ее изменение может приводит как к уменьшению, так и к увеличению протяженности плато предельного тока, что обусловлено изменением геометрических параметров поверхности, таких как шероховатость, а также распределения плотности поверхностного заряда и гидрофильно-гидрофобных свойств [34, 35]. Для объяснения наблюдаемых эффектов требуется дальнейшее развитие теоретических представлений о механизмах переноса в ЭМС в условиях развития концентрационной поляризации.

Наклон омического участка ВАХ был использован для оценки проводимости ЭМС в условиях ее поляризации электрическим током. Установлено, что проводимость ЭМС для обеих исходных мембран закономерно изменяется в растворах индивидуальных электролитов, уменьшаясь в ря-

ду HCl, NaCl, CaCl₂ и MgCl₂. При этом во всех растворах электропроводность ЭМС с мембраной МК-40 выше, чем с Ralex СМН, что согласуется с результатами изучения удельной электропроводности мембран.

Таким образом, детальное изучение ВАХ серии композитов на основе катионообменных гетерогенных мембран и ПАНИ показало, что увеличение времени синтеза ПАНИ от 1 до 4 ч не приводит к существенным изменениям величины i_{lim} на ВАХ в растворах соляной кислоты и хлорида магния по сравнению с исходной мембраной в случае Ralex СМН. Однако в случае мембраны МК-40 в растворе хлорида магния наблюдается заметное увеличение i_{lim} при ориентации мембраны модифицированной поверхностью к потоку катионов для образца со временем синтеза ПАНИ 4 ч. При этом также незначительным является эффект асимметрии i_{lim} . Однако время синтеза ПАНИ влияет на протяженность плато предельного тока, при этом эффект асимметрии этого параметра в зависимости от ориентации мембраны более выражен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены анизотропные композиты на основе ПАНИ и гетерогенных катионообменных мембран МК-40 и Ralex СМН методом последовательной диффузии мономера и окислителя через мембрану в воду. Выявлено предельное время модифицирования, составляющее 4 ч, после которого наблюдается появление полианилина на противоположной стороне мембраны.

Обнаружено, что для катионообменных мембран МК-40 синтез ПАНИ в течение 2 и 4 ч приводит к существенному возрастанию диффузионной проницаемости по сравнению с исходной мембраной, при этом значения чисел переноса и удельной электропроводности не изменяются в пределах погрешности их определения. Для композитов на основе мембраны Ralex СМН наблюдается уменьшение диффузионной проницаемости и некоторое снижение электропроводности по сравнению с исходной мембраной при сохранении их селективности. Для всех композитных мембран обнаружена асимметрия интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, которая наименее выражена для образца после 2 ч синтеза ПАНИ во всех растворах электролитов. Сохранение селективности модифицированных мембран обусловлено уменьшением объема пор с эффективным радиусом более 100 нм.

Установлено, что увеличение времени синтеза ПАНИ в мембранах МК-40 и Ralex СМН не приводит к существенным изменениям величины i_{lim} на ВАХ и появлению эффекта ее асимметрии в растворах соляной кислоты и хлорида магния по

сравнению с исходной мембраной. Наиболее существенные изменения при этом наблюдаются в протяженности плато предельного тока. Проводимость электромембранной системы с модифицированными мембранами во всех исследованных растворах, оцененная из наклона омического участка ВАХ, имеет наибольшее значение для образцов, полученных после синтеза ПАНИ в течение 2 ч. Обнаруженное для образца МК-40/ПАНИ_4 увеличение плотности предельного тока в растворе хлорида магния позволяет прогнозировать повышение эффективности электродиализа растворов с двухзарядными ионами по сравнению с исходной мембраной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (проект № 19-48-230040 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Merino-Garcia I., Velizarov S.* // Sep. Pur. Tech. 2021. V. 277. 119445.
2. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // Chemical Engineering J. 2020. V. 380. 122231.
3. *Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G.* // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 146.
4. *Jiang S., Sun H., Wang H., Ladewig B.P., Yao Z.* // Chemosphere. 2021. V. 282. 130817.
5. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
6. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.
7. *Thakur A.K., Malmali M.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. Issue 5. 108295.
8. *Butylskii D.Yu., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Desalination. 2022. V. 537. 115821.
9. *Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N.* // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 227.
10. *Sata T., Sata T., Yang W.* // J. Memb. Sci. 2002. V. 206. P. 31.
11. *Kumar M., Khan M.A., AlOthman Z.A., Siddiqui M.R.* // Desalination. 2013. V. 325. P. 95.
12. *Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209. [англоязычная версия: *Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I.* // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 10. P. 1131.]
13. *Титова Т.С., Юрова П.А., Кулешова В.А., Паршина А.В., Стенина И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 460. [англоязычная версия: *Titova T.S., Yurova P.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B., Kuleshova V.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V.* // Membr. Technol. 2021. V. 3. № 6. P. 411.]

14. Ben Jadi S., El Guerraf A., Kiss A., El Azrak A., Bazzouai E.A., Wang R., Martins J.I., Bazzouai M. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1551.
15. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Y. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2623.
16. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. 145.
17. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer, 2014.
18. Березина Н.П., Кубайси А.А.Р. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 91. [англоязычная версия: Berezina N.P., Kubaisi A.A.R. // Rus. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 81.]
19. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328. [англоязычная версия: Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Berezina N.P., Larchet C., Auclair B. // Rus. J. Electrochem. 2001. V. 37. № 3. P. 287.]
20. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
21. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 317.
22. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В. // Коллоидный журн. 2017. Т. 79. № 3. С. 259. [англоязычная версия: Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V., Demin A.V. // Colloid J. 2017. V. 79. P. 317.]
23. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 5. С. 515. [англоязычная версия: Berezina N.P., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Filippov A.N., Sycheva A.A.-R. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 485.]
24. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 9. С. 1066. [англоязычная версия: Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Kolechko M.V., Popova O.V., Senchikhin I.N., Roldugin V.I. // Rus. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 995.]
25. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // J. Membr. Sci. 2004. V. 243. P. 301.
26. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. Л.: Химия, 1981. 488 с.
27. Stockmeier F., Michael Schatz M., Habermann M., Linkhorst J., Ali Mani A., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2021. V. 640. 119846.
28. Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 1999. V. 162. Issues 1–2. 1999. P. 145.
29. Belloň T., Slouka Z. // J. Membr. Sci. 2020. V. 610. 118291.
30. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин, Н.П. // Успехи химии. 1988. Т. LVII. С. 1403. [англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // Russ. Chem. Rev. 1988. V. 57. P. 801.]
31. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртеннов М.Х., Пурсели Ж.Э. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1266. [англоязычная версия: Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Pourcelly G. // Rus. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122.]
32. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Nikonenko V., Korzhova E., Larchet C., Dammak L. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 973.
33. Rubinstein I., Staude E., Kedem O. // Desalination. 1988. V. 69. Issue 2. P. 101.
34. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2004. V. 239. P. 119.
35. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // Electrochem. Commun. 2020. V. 111. 106659.

Transport Properties and Structure of Anisotropic Composites Based on Cation Exchange Membranes and Polyaniline

N. V. Loza^{1,*}, N. A. Kutenko¹, N. A. Kononenko¹, Yu. M. Volfkovich², and V. E. Sosenkin²

¹Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Leninsky Ave., 31, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: Nata_Loza@mail.ru

A comprehensive characterization of basic heterogeneous cation-exchange MK-40 and Ralex CMH membranes and composite membranes with polyaniline based on them was performed, including the determination of conductivity and diffusion permeability, measurement of current–voltage curves in solutions of sodium, calcium, magnesium chlorides and hydrochloric acid, distribution curves of water binding energy and effective pore radii, as well as an assessment of the transport-structural parameters of microheterogeneous model. The time of polyaniline synthesis on the surface of cation-exchange membranes by successive diffusion of an oxidizing agent and monomer solution through the membrane into water was determined. Samples with an anisotropic structure and asymmetric electrotransport properties were obtained. Based on the analysis of the electrotransport properties, structure characteristics and model transport-structural parameters of membranes in solutions of singly and doubly charged ions, the obtained materials were defined as promising for use in the processes of electro dialysis desalination of multicomponent solutions.

Keywords: cation-exchange membrane, polyaniline, oxidative polymerization, modification, diffusion permeability, electrical conductivity, pore size distribution curve, selectivity, current–voltage curve