

Том 13, Номер 3

ISSN 2218-1172

Май - Июнь 2023

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 13, номер 3, 2023

Влияние состава гетерогенных ионообменных мембран на их структуру и электротранспортные свойства

В. И. Васильева, Е. Е. Мещерякова, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, М. А. Бровкина, Э. М. Акберова

163

Влияние введения фенольных антиоксидантов на термоокислительную стабильность и газопроницаемость поли(4-метил-2-пентина)

В. П. Макрушин, В. К. Черников, И. С. Левин, А. А. Коссов, С. М. Матсон

172

Исследование специфической адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран для повышения их селективности к однозарядным ионам

В. В. Гиль, В. Д. Рулева, М. В. Порожный, М. В. Шарафан

181

Модификация мембран Нафион поликатионом в присутствии низших алифатических спиртов и соли

Ю. А. Захарова, В. Г. Сергеев

194

Электрохимическое поведение модифицированных полианилином катионообменных гетерогенных мембран в растворах, содержащих одно- и двухвалентные катионы

М. А. Бровкина, Н. А. Кутенко, Н. В. Лоза

205

Транспортные свойства и структура анизотропных композитов на основе катионообменных мембран и полианилина

Н. В. Лоза, Н. А. Кутенко, Н. А. Кононенко, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин

221

Поли(1-триметилсилил-1-пропин) *цис*-обогащенной конфигурации — мембранный материал для разделения смеси бутан/метан как компонентов природного газа

В. П. Макрушин, А. А. Коссов, И. С. Левин, Д. А. Безгин, Д. А. Сырцова, С. М. Матсон

238

Синтез и свойства полисульфонов для получения пористых полуволоконных мембран

И. Л. Борисов, Д. Н. Матвеев, Т. С. Анохина, К. Т. Шахмурзова, А. А. Жанситов, А. Л. Слонов, Ж. И. Курданова, С. Ю. Хаширова, В. В. Волков

248

Contents

Vol. 13, No. 3, 2023

Influence of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Composition on Their Structure and Transport Properties

V. I. Vasilieva, E. E. Meshcheryakova, I. V. Falina, N. A. Kononenko, M. A. Brovkina, and E. M. Akberova

163

The Effect of Introduction of Phenolic Antioxidants on the Thermal-Oxidative Stability and Gas Permeability of Poly(4-methyl-2-pentyne)

V. P. Makrushin, V. K. Chernikov, I. S. Levin, A. A. Kossov, and S. M. Matson

172

Study of the Specific Adsorption of Calcium Ions on the Surface of Heterogeneous and Homogeneous Cation-Exchange Membranes to Increase Their Selectivity towards Singly Charged Ions

V. V. Gil, V. D. Ruleva, M. V. Porozhnyy, and M. V. Sharafan

181

Modification of Nafion Membrane by Polycation in the Presence of Lower Aliphatic Alcohols and Salt

Ju. A. Zakharova and V. G. Sergeyev

194

Electrochemical Investigation of Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Modified by Polyaniline in Solutions of Monovalent and Divalent Cations

M. A. Brovkina, N. A. Kutenko, and N. V. Loza

205

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

N. V. Loza, N. A. Kutenko, N. A. Kononenko, Yu. M. Volfkovich, and V. E. Sosenkin

221

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) of a *cis*-Rich Configuration — a Membrane Material for the Separation of Butane/Methane Mixtures as Natural Gas Components

V. P. Makrushin, A. A. Kossov, I. S. Levin, D. A. Bezgin, D. A. Syrtsova, and S. M. Matson

238

Properties of Polysulphones Synthesized for Forming of Porous Hollow-Fiber Membranes

I. L. Borisov, D. N. Matveev, T. S. Anokhina, K. T. Shakhmurzova, A. A. Zhansitov, A. L. Slonov, Zh. I. Kurdanova, S. Yu. Khashirova, and V. V. Volkov

248

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ИХ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. В. И. Васильева^а, Е. Е. Мещерякова^б, И. В. Фалина^б *, Н. А. Кононенко^б, М. А. Бровкина^б, Э. М. Акберова^а

^аФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

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

*e-mail: Irina-falina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 05.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Исследованы физико-химические свойства экспериментальных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разным соотношением ионообменной смолы и полиэтилена в их составе. Показано, что при уменьшении содержания ионообменной смолы в гетерогенной мембране от 69 до 55% в интервале концентраций равновесного раствора NaCl от 0.01 до 1 М удельная электропроводность катионообменных мембран уменьшается более чем в 3 раза, а анионообменных мембран в 2 раза. Установлено, что диффузионная проницаемость анионообменных мембран более чувствительна к их составу и закономерно увеличивается с возрастанием доли ионообменной смолы в композиции. Информация о влиянии состава гетерогенной мембраны на ее структуру, полученная методом эталонной контактной порометрии, дополнена расчетом транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей ионообменной мембраны.

Ключевые слова: гетерогенная ионообменная мембрана, удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, распределение пор по радиусам, модельное описание

DOI: 10.31857/S2218117223030082, **EDN:** ESVRBD

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные процессы обессоливания и концентрирования в настоящее время эффективно используются для очистки промышленных растворов, а также извлечения ценных компонентов из сточных вод и создания на предприятиях замкнутых водооборотных циклов [1]. Электродиализ успешно применяется как основной процесс водоподготовки, так и в составе гибридных и многостадийных технологических схем [2, 3] в химической промышленности. В электродиализных аппаратах как правило используются относительно дешевые гетерогенные ионообменные мембраны [4, 5]. Традиционными требованиями к мембранам для электродиализа являются высокая селективность по отношению к противоионам, пониженная диффузионная проницаемость, достаточно хорошая электропроводность и механическая прочность (не менее 11 МПа) [6, 7]. В зависимости от областей применения вводятся также дополнительные требования, например, пониженная электроосмотическая проницаемость для электродиализного концентрирования растворов электролитов [8], селективность по отношению к однозарядным противоионам в смеси с двухзарядными для целей разделения (так называемый селективный диализ) [9], подавленная гене-

рация протонов и гидроксидов одновременно с высоким переносом по механизму электроконвекции при высокоинтенсивном электродиализе в сверхпредельных токовых режимах [10]. Вклад электроконвекции в общий массоперенос через мембрану в процессе электродиализа во многом определяется сочетанием электрической и геометрической неоднородности поверхности мембран [11]. В случае гетерогенных мембран существует два пути изменения свойств поверхности: нанесение на поверхность мембраны слоя модификатора или варьирование соотношения ионообменной смолы и инертного связующего в определенных пределах на стадии их изготовления. Во втором случае диапазон варьирования соотношения проводящего и непроводящего компонентов мембраны обусловлен необходимостью обеспечить с одной стороны механическую прочность образцов, которая зависит от содержания инертного связующего, с другой стороны – требуемые электротранспортные характеристики мембран, которые определяются именно вкладом ионообменной смолы. Доля селективного компонента в гетерогенных ионообменных мембранах может варьироваться в широких пределах от 20 до 70% и определяется природой совмещаемых веществ [12, 13]. Однако, доли проводящего компонента в

Таблица 1. Физико-химические свойства гетерогенных мембран разного состава

№ образца	Массовая доля ионообменной смолы, %	Q , ммоль/г _{сух}	ρ , г/см ³	W , %	n , моль _{H₂O} /моль _{SO₃⁻}
Катионообменные мембраны МК-40					
1	69	2.59 ± 0.02	1.154	37.0	12.6
2	67	2.59 ± 0.02	1.154	37.3	12.7
3	65	2.57 ± 0.02	1.151	34.8	11.5
4	60	2.24 ± 0.02	1.136	32.4	11.9
5	55	2.04 ± 0.02	1.125	28.8	11.0
Анионообменные мембраны МА-41					
6	69	1.42 ± 0.02	1.027	38.3	24.2
7	66	1.31 ± 0.02	1.026	36.1	23.9
8	63	1.24 ± 0.02	1.030	34.0	23.0
9	60	1.18 ± 0.02	1.027	31.6	21.7
10	55	1.14 ± 0.02	1.021	31.5	22.4

объеме мембраны и на ее поверхности отличаются, и последняя, как правило, меньше [14].

Изучение взаимосвязи состав-структура-свойства является фундаментальной проблемой мембранного материаловедения [15]. Так, в работах [16] ранее исследовалось влияние доли ионообменной смолы в катионообменных мембранах на развитие электроконвекции, однако эти работы выполнены на зарубежных образцах Ralex CM (MEGA a.s.). В работах [17, 18] было изучено влияние соотношения полиэтилена и полистирольной сульфокатионитовой смолы на проводящие характеристики мембраны МК-40 (производство ОАО “Щекиноазот”). Однако при практической реализации как высокоинтенсивного электролиза, так и электродиализного концентрирования растворов электролитов важно знать допустимые диапазоны варьирования соотношения ионообменной смолы и инертного связующего, в которых не происходит существенного изменения не только удельной электропроводности, но и диффузионной проницаемости мембран. Для гетерогенных катионо- и анионообменных мембран такие исследования ранее не проводились.

Таким образом, исследование структурных и электротранспортных характеристик гетерогенных мембран с различным содержанием ионообменной смолы и инертного полимера до сих пор остается актуальным. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния состава гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 на их структурные и электротранспортные свойства. В задачу работы входило экспериментальное изучение удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и распределения воды по энергиям связи и радиусам пор в гетерогенных мембранах с варьруемым содержанием смолы и полиэтилена, а также расчет транспортно-структурных параметров мембран в рамках двухфазной и расширенной трехпроводной моделей проводимости ионообменных материалов для получения

новых знаний о влиянии состава на структуру и свойства мембран и оценки перспективности их применения в электромембранных процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступала серия экспериментальных образцов гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40 и МА-41, изготовленных в ООО “ИП “Щекиноазот”. Содержание ионообменной смолы варьировалось от 55 до 69%. Выбранный ограниченный диапазон составов мембран обусловлен обратной связью между их транспортными и механическими свойствами. Перечень объектов исследования представлен в табл. 1.

Основу мембраны МК-40 составляет сильно-кислотный катионообменник КУ-2-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово), содержащий сульфокислотные фиксированные группы, мембраны МА-41 – сильноосновная анионообменная смола АВ-17-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово), содержащая четвертичные аммониевые основания. Инертным связующим в мембранах является полиэтилен низкого давления марки L461N00 (ООО “Хемикс”, г. Кириши), а армирующей тканью – капроновая сетка “Эксельсиор” арт. 56314 (ЗАО “Рахмановский шелковый комбинат”, г. Павловский Посад). Перед исследованием все мембраны подвергались химическому кондиционированию по общепринятой методике [19]. Первоначально поверхности мембран протирали четыреххлористым углеродом с целью удаления остатков смазочных материалов. Далее образцы последовательно погружали в этанол на 6 ч и растворы хлорида натрия с концентрациями 300, 100 и 30 г/л на 48 ч. После этого катионо- и анионообменные образцы на 48 ч заливали 10% растворами HCl и NaOH, соответственно, для перевода в H⁺- и OH⁻-форму, и отмывали водой с контролем сопротив-

ления воды над мембранами. Для измерения электротранспортных и структурных характеристик образцы погружали в 2 М раствор NaCl для перевода в солевую форму.

Методы исследования

Обменная емкость мембран (Q , ммоль/г_{сух}) определялась по стандартной методике [20] для образцов в H^+ - и OH^- -форме. Плотность полимера (ρ , г/см³) находилась методом гидростатического взвешивания. Для оценки гидратных характеристик мембран использовалась величина общего влагосодержания (W , %), рассчитанная на основании сравнения массы набухшего и высушенного образца, и удельного влагосодержания (n , моль_{H₂O}/моль_{SO₃⁻}), рассчитанная с учетом обменной емкости образца. Полученные физико-химические характеристики объектов исследования в солевой форме, представленные в табл. 1, закономерно снижаются с уменьшением содержания смолы в гетерогенной мембране.

Удельную электропроводность мембран (κ_m) определяли на основании их активного сопротивления (R_m), измеренного ртутно-контактным методом [21] на переменном токе с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Черногоровка, Россия), снабженного модулем для измерения импеданса FRA-24М. Величину удельной электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S}, \quad (1)$$

где l — толщина мембраны; S — площадь мембраны.

Диффузионную проницаемость мембран определяли в двухкамерной ячейке, заполненной раствором электролита заданной концентрации с одной стороны мембраны и дистиллированной водой — с другой. Растворы по обе стороны мембраны интенсивно перемешивали для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. За нарастанием концентрации в камере с водой, снабженной платинированными платиновыми электродами, следили по изменению ее сопротивления с помощью измерителя иммитанса Е7-21 (ОАО «МНИПИ», Минск, Беларусь). Измерения проводили не менее 3 раз с каждым раствором.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P_m) рассчитывали по формуле:

$$P_m = \frac{Vl}{SC_0} K \frac{dI/R}{dt}, \quad (2)$$

где V — объем электролита; $\frac{dI/R}{dt}$ — изменение проводимости в камере с водой во времени, K — константа ячейки, C_0 — концентрация электролита.

Перед измерением диффузионной проницаемости и электросопротивления мембраны приводили в равновесие с растворами хлорида натрия заданной концентрации. Измерение транспортных характеристик проводили в изотермических условиях при 25°C. Величина относительной погрешности не превышала 5%.

Распределение воды в мембранах по энергиям связи и радиусам пор изучали методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), который признан IUPAC [22] и детально описан в работах [21, 23] применительно к исследованию пористой структуры различных материалов, в том числе и ионообменных мембран. Для исследования использовали образцы катионо- и анионообменных мембран в форме ионов Na^+ и Cl^- , соответственно, отмытые дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления воды над мембранами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводности мембран

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что удельная электропроводность как катионо-, так и анионообменных мембран закономерно увеличивается с ростом содержания ионообменной смолы в них. Необходимо отметить, что проводящие свойства катионообменных мембран варьируются в более широком диапазоне значений от 0.25 до 0.85 См/м в 1 М растворе хлорида натрия, в то время как для анионообменных мембран электропроводность изменяется в диапазоне 0.45–0.8 См/м в указанном растворе. Как видно из рис. 1а, увеличение доли катионообменной смолы в мембране МК-40 в диапазоне 67–69% не приводит к увеличению удельной электропроводности, и концентрационные зависимости для образцов 1 и 2 совпадают в пределах погрешности эксперимента, что обусловлено одинаковыми значениями обменной емкости и влагосодержания этих образцов.

Обращает на себя внимание концентрационная зависимость электропроводности образца 10 анионообменной мембраны МА-41, в составе которого содержится 55% ионообменной смолы. Как видно из рис. 1б, его электропроводность во всем диапазоне исследованных концентраций раствора NaCl существенно выше, чем у образца с содержанием ионита 60%. Причиной данной особенности может быть дополнительный вклад в электропроводность мембраны включений равновесного раствора из-за большей структурной неоднородности данного образца, сформированной при его изготовлении.

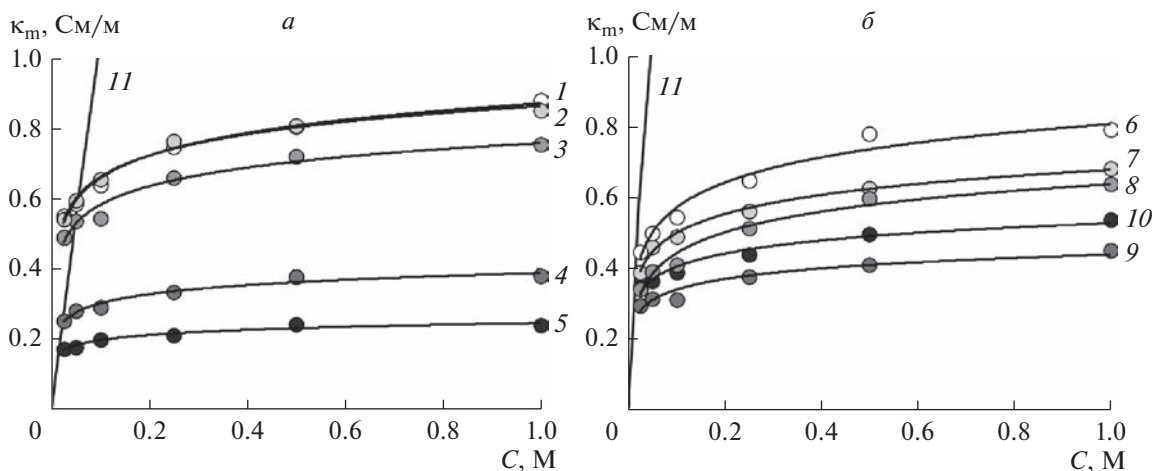


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с различным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена от концентрации раствора NaCl. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1, 11 – раствор NaCl.

Диффузионная проницаемость мембран

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости гетерогенных мембран для раствора NaCl. Анализ полученных зависимостей показывает, что с увеличением содержания ионообменной смолы наблюдается рост их величины, что может быть обусловлено возрастанием набухания образцов при этом. Как и в случае электропроводности, диффузионная проницаемость катионообменных мембран с 67 и 69% смолы (образцы 1 и 2) практически одинакова для всех растворов NaCl. Не наблюдается также различия в диффузионной проницаемости мембран МК-40 с содержанием катионообменной смолы от 55 до 60% (образцы 4 и 5), их концентрационные зависимости тоже совпадают в пределах погрешности эксперимента.

В то же время диффузионная проницаемость анионообменных мембран более чувствительна к их составу и закономерно увеличивается с возрастанием доли ионообменной смолы в композиции. При этом для образца 10 с содержанием анионообменной смолы 55% таких отклонений, как в случае электропроводности, не наблюдается.

Характеристики пористой структуры гетерогенных мембран различного состава

Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в гетерогенных мембранах различного состава, полученные МЭКП, представлены на рис. 3. Как видно из интегральных порометрических кривых (рис. 3а, 3б), максимальный объем пор, заполненных водой, снижается с уменьшением доли смолы как в катионо-, так и в анионообменной мембране. Как и в гомогенных перфторированных мембранах [24],

основное количество воды содержится в порах радиуса порядка 100 нм. Однако, как следует из дифференциальных порометрических кривых (рис. 3в, 3г), в структуре гетерогенных мембран имеются также неоднородности с эффективным радиусом более 1000 нм. Это полости, образующиеся между частицами смолы, полиэтилена и армирующей капроновой сеткой при изготовлении мембраны. Именно в этой области порометрической кривой как для катионо-, так и для анионообменных мембран наблюдаются наиболее значимые изменения в пористой структуре при варьировании соотношения между смолой и полиэтиленом.

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой (V_0), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г) и расстояние между фиксированными ионами (L , нм) по формулам, приведенным в [23, 24]. Кроме того, из порометрических кривых рассчитывалась также объемная доля макропор в набухшей мембране (параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н. мб}}$) с диаметром более 50 нм, заполненных относительно свободной водой, и доля так называемых гелевых пор (селективных микро- и мезопор) в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$). Полученные структурные характеристики мембран представлены в табл. 2.

Анализ полученных характеристик пористой структуры гетерогенных мембран показал, что с уменьшением массовой доли смолы в композиции как для катионообменных, так и для анионообменных мембран наблюдается закономерное снижение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности, расстояния между функциональными группами и объемной доли макропор в набухшей мембране. Это обусловлено уменьшением набухаемости мембран при увели-

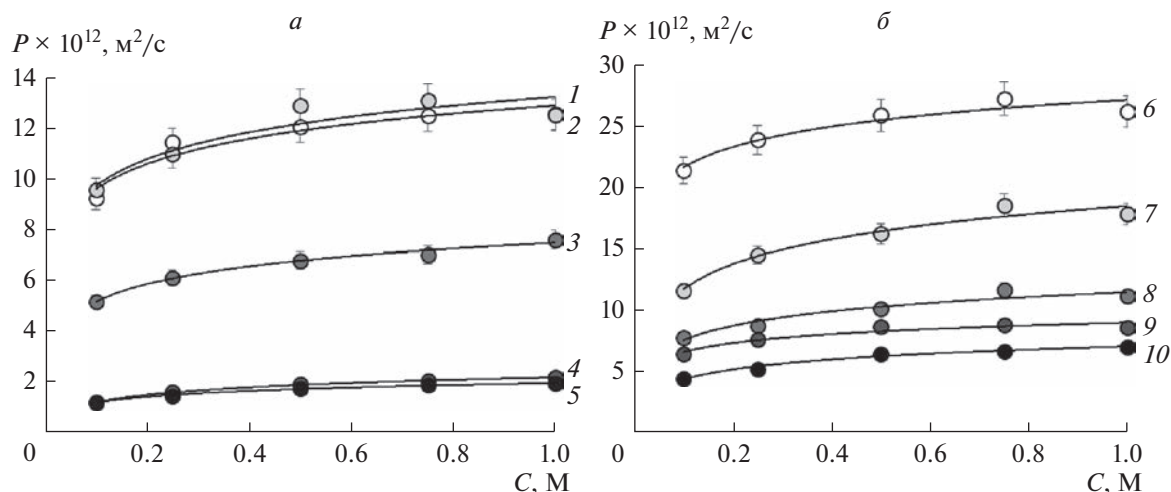


Рис. 2. Концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с различным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена для раствора NaCl. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

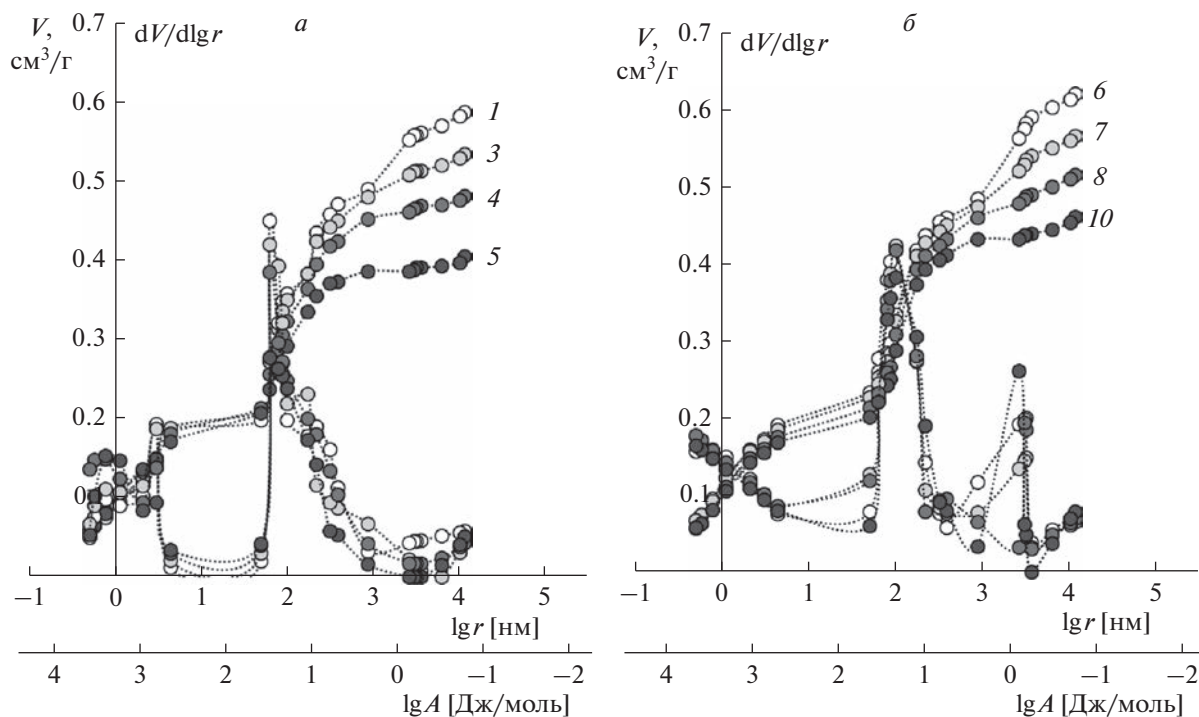


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные порометрические кривые катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с разным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

чении доли инертного полимера в образце, что может сопровождаться снижением доннановской сорбции, и, как следствие, возрастанием селективности, на что указывает увеличение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$. Однако изменения в структурных характеристиках не превышают 10%, поскольку основное влияние состава мембраны на пористую

структуру проявляется в области макропор, вклад которых в определяемые характеристики не столь значителен.

Отмеченные закономерности в изменении характеристик пористой структуры гетерогенных мембран в зависимости от соотношения между ионообменной смолой и полиэтиленом согласу-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры гетерогенных мембран различного состава

№ образца	Доля ионита, %	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
1	69	0.59	271	0.402	0.34	0.27
3	65	0.53	279	0.384	0.39	0.23
4	60	0.48	289	0.390	0.44	0.20
5	55	0.40	285	0.362	0.51	0.15
6	69	0.62	326	0.618	0.37	0.24
7	66	0.57	319	0.598	0.40	0.22
8	63	0.51	299	0.558	0.41	0.20
10	55	0.46	286	0.529	0.44	0.18

ются с изменением их электротранспортных свойств.

Результаты оценки транспортно-структурных модельных параметров

Получить информацию о влиянии состава гетерогенных мембран на их структуру и свойства можно также с привлечением различных модельных подходов. В данной работе для этого использовано два подхода: двухфазная микрогетерогенная модель (МГМ) [25] и расширенная трехпроводная модель (РТМ) [26]. МГМ моделирует гетерогенную мембрану в виде двухфазной системы, состоящей из гелевых участков, в которых ток переносят только противоионы, и внутреннего межгелевого раствора, свойства которого такие же, как равновесного раствора электролита. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран и их диффузионной проницаемости эта модель позволяет рассчитать параметры κ_{iso} и G , характеризующие проводящие свойства противоионов и коионов соответственно в гелевой фазе, экспериментальное определение которых невозможно. В рамках данной модели можно также рассчитать объемные доли проводящих фаз (параметры f_1 и f_2 , при этом $f_1 + f_2 = 1$) и параметр α , характеризующий ориентацию проводящих фаз в электрическом поле, который изменяется от -1 до $+1$ при последовательном и параллельном расположении фаз соответственно.

Согласно РТМ, ток через ионообменный материал может протекать последовательно через гель и раствор, только по гелевым участкам или только по внутреннему межгелевому раствору. Доли тока, протекающего по каждому из этих каналов, обозначаются параметрами a , b и c соответственно, при этом: $a + b + c = 1$. Для нахождения набора модельных параметров РТМ необходимо и достаточно располагать только одной концентрационной зависимостью удельной электропроводности [26].

Транспортно-структурные параметры МГМ, рассчитанные на основании экспериментальных

данных, представленных на рис. 1 и 2, приведены в табл. 3. В таблице также указана гидратная емкость гелевой фазы мембраны ($\bar{n}$), рассчитанная по формуле:

$$\bar{n} = \frac{W - f_2 \frac{\rho_w}{\rho_m}}{QM_w},$$

где ρ_w и ρ_m — плотности воды и мембраны, соответственно, M_w — молярная масса воды. Как видно из таблицы, с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране параметры κ_{iso} и G увеличиваются, что свидетельствует о более высокой подвижности как противоионов, так и коионов в гелевой фазе гетерогенных мембран. В целом катионообменные мембраны имеют более высокие значения параметра κ_{iso} по сравнению с анионообменными, что обусловлено их более высокой обменной емкостью. В то же время для анионообменных мембран будет более высокой Доннановская сорбция электролита гелевой фазой по причине их низкой обменной емкости, в результате чего κ_{iso} для анионообменных мембран с содержанием ионита 60 и 55% выше, чем для катионообменных мембран такого же состава. По определению величина параметра G прямо пропорциональна величине констант Доннана и коэффициенту диффузии противоионов в геле и обратно пропорциональна обменной емкости геля. При увеличении доли ионообменника возрастает гидратная емкость гелевой фазы мембраны, что приводит к облегчению переноса ко- и противоионов в геле. Это согласуется с результатами исследования структурных характеристик мембран.

Полученные значения параметров f_1 и f_2 являются типичными для гетерогенных мембран [21, 27–33]. При этом с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране объемная доля гелевой фазы монотонно уменьшается от 0.88 до 0.85 для катионо- и от 0.87 до 0.81 для анионообменных мембран, поскольку присутствие свободного раствора внутри мембраны обусловлено главным образом набуханием ионообменной смолы в мембране. Так как полиэтилен в мембране играет роль препятствия при протекании электрическо-

Таблица 3. Транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели гетерогенных мембран с разным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена

№ образца	Доля ионита, %	$\bar{n}$, моль _{H₂O} /моль _{SO₃⁻}	κ_{iso} , См м ⁻¹	$G \times 10^{16}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹	f_1	α
1	69	8.2	0.61	2.4	0.85	0.38
2	67	—	0.60	2.8	0.85	0.38
3	65	7.4	0.52	1.3	0.86	0.34
4	60	7.7	0.25	0.6	0.87	0.26
5	55	6.8	0.16	0.4	0.88	0.28
6	69	12.5	0.49	3.2	0.81	0.40
7	66	12.5	0.43	7.5	0.82	0.45
8	63	10.4	0.35	1.9	0.81	0.41
9	60	—	0.29	2.0	0.88	0.40
10	55	13.4	0.35	2.7	0.87	0.34

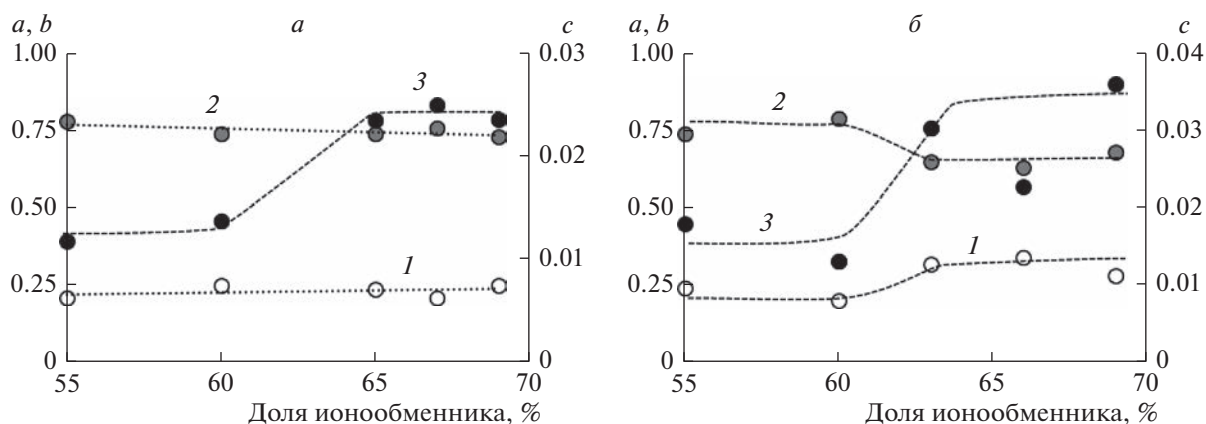
го тока и диффузии электролита, то с увеличением его содержания в гетерогенной мембране ориентация проводящих фаз становится более хаотичной и параметр α уменьшается от 0.38 до 0.26 в мембранах МК-40 и от 0.45 до 0.34 в МА-41. При этом более высокие значения параметра α в анионообменных мембранах свидетельствуют о преобладающей доле параллельного соединения проводящих фаз, что экспериментально проявляется в более высоких значениях диффузионной проницаемости мембран МА-41 по сравнению с МК-40.

Анализ путей протекания тока через исследованные мембраны, выполненный в рамках РТМ с использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показал, что для катионообменных мембран по мере возрастания доли ионита параметры a и b изменяются линейно. При этом параметр a увеличивается на 16%, а параметр b уменьшается на 6%. Доля канала c в мембране изменяется от 0.024 до 0.012, причем это изменение имеет ступенчатый характер (рис. 4а).

Подобное изменение доли тока, переносимого по каналу раствора, имеет место и для мембран МА-41 (рис. 4б). При этом величина параметра c достигает 0.035, что в 1.5 раза выше, по сравнению с катионообменной мембраной. Кроме того, для анионообменных мембран наблюдается более существенное перераспределение долей тока между проводящими каналами. Как видно из рис. 4б, при возрастании доли смолы более 60%, происходит ступенчатое изменение не только параметра c , но также параметров a и b .

В предположении, что ток в каналах a и b переносится лишь противоионами, а в канале c — как противоионами, так и коионами, на основании изменения значений параметра c можно заключить, что при содержании ионообменной смолы более 60% селективность как катионо-, так и анионообменных мембран будет снижаться.

Таким образом, анализ параметров РТП и МГМ дополняет представления о влиянии состава мембраны на ее структуру и транспортные свойства и позволяет сделать вывод, что 60%

**Рис. 4.** Зависимости значений модельных геометрических параметров от доли ионообменника в катионо- (а) и анионообменных (б) мембранах: 1 – a , 2 – b , 3 – c .

ионообменной смолы и 40% полиэтилена в гетерогенных катионо- и анионообменных мембранах является оптимальным не только с точки зрения обеспечения их механической прочности, но и сохранения высокой селективности по отношению к переносу противоионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние соотношения ионообменной смолы и полиэтилена в структуре гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 на их физико-химические свойства, удельную электропроводность и диффузионную проницаемость в растворах NaCl различной концентрации. Показано, что при уменьшении содержания ионообменной смолы от 69 до 55%, обменная емкость гетерогенных мембран, их плотность, общее и удельное влагосодержание закономерно снижаются. При этом в интервале концентраций равновесного раствора NaCl от 0.01 до 1 М удельная электропроводность катионообменных мембран уменьшается более чем в 3 раза, а анионообменных мембран в 2 раза.

Впервые исследованы диффузионные свойства катионо- и анионообменных мембран с различным соотношением смолы и полиэтилена в растворах хлорида натрия. Опережающий рост влагосодержания по сравнению с обменной емкостью при увеличении доли смолы в гетерогенных мембранах является причиной возрастания их диффузионной проницаемости. При этом из-за более высокого удельного влагосодержания диффузионная проницаемость анионообменных мембран выше практически в 2 раза по сравнению с катионообменными.

Методом эталонной контактной порометрии изучено влияние состава мембраны на распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в их структуре. Обнаружено, что с уменьшением массовой доли смолы в композиции от 69 до 55% как для катионообменных, так и для анионообменных мембран наблюдается закономерное снижение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности, расстояния между функциональными группами и объемной доли макропор в набухшей мембране. Наблюдаемое при этом возрастание объемной доли гелевых пор в общем объеме пор мембраны, обусловленное уменьшением набухаемости мембран, качественно указывает на увеличение ее селективности. Отмеченные закономерности в изменении характеристик пористой структуры гетерогенных мембран в зависимости от соотношения ионообменной смолы и полиэтилена в их составе согласуются с изменением их электротранспортных свойств.

Информация о влиянии состава гетерогенной мембраны на характеристики ее пористой структуры, полученная экспериментально, дополнена

расчетом транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей проводимости ионообменных материалов. Для этого использованы концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl. Установлено, что с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране объемная доля гелевой фазы монотонно уменьшается от 0.88 до 0.85 для катионо- и от 0.87 до 0.81 для анионообменных мембран, а модельные параметры, характеризующие подвижности противоионов и коионов соответственно в гелевой фазе при этом увеличиваются. С увеличением содержания полиэтилена в гетерогенной мембране ориентация проводящих фаз становится более хаотичной, причем в анионообменных мембранах доля параллельного соединения проводящих фаз выше, чем в катионообменных, что экспериментально проявляется в более высоких значениях диффузионной проницаемости мембран МА-41 по сравнению с МК-40.

На основании анализа долей дока, протекающего через различные структурные фрагменты гетерогенной мембраны, показано, что при увеличении доли смолы выше 60% в анионообменной мембране происходит ступенчатое изменение всех модельных параметров, в то время как в катионообменной мембране доли тока, переносимого только через гель или последовательно через гель и внутренний раствор изменяются линейно, однако не более чем на 16%.

Таким образом, соотношение между ионообменной смолой и полиэтиленом в гетерогенной композиции оказывает более существенное влияние на физико-химические, структурные характеристики и электротранспортные свойства анионообменных мембран МА-41, чем катионообменных мембран МК-40. Содержание ионообменной смолы в гетерогенных мембранах не должно превышать 60%, так как при этом имеющиеся электротранспортные свойства обеспечивают их эффективное применение как в процессах высокоинтенсивного электролиза для получения глубоко деионизованной воды, так и в процессах концентрирования растворов электролитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqub M., Lee W.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 681. P. 551.
2. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T., Kotala T., Kroupa J.* // Water Science & Technology. 2019. V. 79. № 8. P. 1580.

3. Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K. // *Desalination*. 2019. V. 464. P. 105.
4. Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S. // *Desalination*. 2006. V. 197. P. 225.
5. Thakur A.K., Malmali M. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2022. V. 10. P. 108295.
6. Golubenko D., Karavanova Yu., Yaroslavtsev A. // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2016. V. 777. P. 1.
7. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1977. 32 с.
8. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 10. С. 1131.
9. Juvea J.-M.A., Munk F., Christensen S., Wang Yo., Wei Z. // *Chemical Engineering J.* 2022. V. 435. № 2. P. 134857.
10. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet Ch. // *Desalination*. 2006. V. 199. P. 59.
11. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж. // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266.
12. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 351. P. 178.
13. Schauer J., Hnát J., Brožová L. et al. // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 401. P. 83.
14. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 559. P. 127.
15. Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 263. P. 1.
16. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 111. P. 106659.
17. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Дворкина Г.А. // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 11. С. 1342.
18. Falina I.V., Demina O.A., Kononenko N.A., Annikova L.A. // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 767.
19. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Тутов В.С. Ионобменные высокомолекулярные соединения М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
20. ГОСТ 20255.1-89 Метод определения статической обменной емкости.
21. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
22. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. P. 107.
23. Volfkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V. // *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*. Springer London. 2014. 328 p.
24. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 246. P. 196.
25. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181.
26. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 83.
27. Le X.T. // *J. Colloid and Interface Science*. 2008. V. 325. P. 215.
28. Письменская Н.Д., Невакшенова Е.Е., Никоненко В.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018 Т. 8. № 3. 147.
29. Козадерова О.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 6. С. 873.
30. Перегончая О.В., Котов В.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. № 5. С. 736.
31. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука, 1996. 393 с.
32. Nifaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2017. V. 794. P. 58.
33. Gohil G.S., Shahi V.K., Rangarajan R. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 240. P. 211.

Influence of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Composition on Their Structure and Transport Properties

V. I. Vasilieva¹, E. E. Meshcheryakova², I. V. Falina^{2, *}, N. A. Kononenko²,
M. A. Brovkina², and E. M. Akberova¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voroniesh, 394018 Russia

²Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: Irina-falina@mail.ru

The physicochemical properties of experimental heterogeneous MK-40 and MA-41 membranes with different ratios of ion-exchange resin and polyethylene binder in their composition are studied. It is shown that the specific electrical conductivity in 0.01–1 M NaCl solution decreases by more than 3 times for cation-exchange membranes and by 2 times for anion-exchange ones with a decrease in the content of ion-exchange resin in the membranes from 69 to 55%. It has been established that the diffusion permeability of anion-exchange membranes is more sensitive to their composition and naturally increases with an increase in the ion-exchange resin proportion in the composition. Information on the influence of the heterogeneous membrane composition on its structure, obtained by method of standard contact porosimetry, is supplemented by the calculation of transport-structural parameters of the microheterogeneous and extended three-wire models of the ion-exchange membrane.

Keywords: heterogeneous ion-exchange membrane, conductivity, diffusion permeability, porosimetry curve, modeling

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИ(4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА)

© 2023 г. В. П. Макрушин^а, В. К. Черников^а, И. С. Левин^а, А. А. Коссов^а, С. М. Матсон^а, *

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: matson@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе было проведено исследование термо-окислительной устойчивости и газотранспортных свойств образцов поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) смешанного конфигурационного состава (50% *цис*-звеньев) в присутствии фенольных антиоксидантов Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520, различающихся природой и строением заместителей бензольного кольца. Отжиг пленок ПМП при 140°C показал, что пленки с добавлением Irganox 1076 и Irganox 1010 сохраняют прочность и стабильность газотранспортных свойств минимум в течение 150 ч суммарного прогрева после умеренного снижения проницаемости (~30%) в первые 48 ч прогрева. Пленки ПМП с Vulkanox BHT и Rianox 1520 после 48 ч нагрева при 140°C демонстрируют увеличение коэффициентов газопроницаемости, указывающее на начало деградации полимера, а после 100 ч нагрева разрушаются. Методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей для пленок с наиболее эффективными стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 было выявлено уменьшение межцепных расстояний после отжига, что указывает на увеличение плотности упаковки макромолекул в результате термически активированной релаксации.

Ключевые слова: поли(4-метил-2-пентин), газопроницаемость, термоокислительная стабильность, отжиг

DOI: 10.31857/S2218117223030070, **EDN:** ESQNZR

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие мембранных разделительных технологий обусловлено рядом преимуществ, таких как относительная простота эксплуатации и более низкая стоимость по сравнению с другими разделительными технологиями, например, дистилляцией. Практически все коммерческие мембраны, используемые в настоящее время, являются полимерными [1, 2]. Однако эти полимерные мембраны имеют ряд недостатков, а именно, недостаточная селективная проницаемость, термическая нестабильность и подверженность физической деградации [3]. Поэтому создание мембранных материалов с улучшенными свойствами будет способствовать более быстрому развитию и распространению мембранных технологий.

Стеклообразные полимеры 1,2-дизамещенных ацетиленов обладают рекордно высокими параметрами газо-/паро-проницаемости и необычной для стеклообразных полимеров преимущественной проницаемостью по большим органическим молекулам [4–7]. Уникальные свойства

этих полимеров обусловлены их специфической структурой. Жесткие основные цепи, содержащие чередующиеся двойные связи, и объемные боковые заместители дизамещенных полиацетиленов препятствуют плотной упаковке макроцепей и формируют полимерную матрицу с большой долей свободного объема и высокой удельной поверхностью по БЭТ.

Газоразделительные характеристики дизамещенных полиацетиленов делают их потенциально привлекательными в качестве мембранных материалов, в частности, для разделения смесей с низким содержанием высших углеводородов (природного газа, попутного газа и т.д.). Однако для высоко проницаемых дизамещенных полиацетиленов наблюдается заметное снижение доли свободного объема с течением времени и, как следствие, падение коэффициентов проницаемости вследствие релаксации макроцепей [8–10]. Физическое старение присуще в той или иной мере всем стеклообразным полимерам [3, 11, 12]. При этом в полимерах с высокой долей свободного объема физическое старение обычно протекает быстрее.

Поли(4-метил-2-пентин) [ПМП] является углеводородным представителем высокопроницаемых 1,2-дизмещенных полиацетиленов. Этот полимер демонстрирует высокие параметры проницаемости по постоянным и конденсирующимся газам, а также высокую селективность выделения *n*-бутана из смеси *n*-бутан/метан [13–16]. По сравнению с наиболее изученным поли(1-триметилсилил-1-пропином) [ПТМСП], который демонстрирует рекордный уровень проницаемости, ПМП обладает лучшей химической устойчивостью, обусловленной большей стабильностью связей C–C по сравнению с C–Si. Кроме того, отсутствие перехода стеклования позволяет использовать ПМП при повышенных температурах [17]. Как и большинство полимеров, обладающих высокой долей свободного объема, ПМП подвержен процессам физического старения, при котором наблюдается изменение свойств полимера с течением времени при хранении [18–20].

Термический отжиг является одним из простых и эффективных методов регулирования организации и пористой структуры полимерной мембраны. При термообработке релаксация полимерных сегментов может контролироваться изменением температуры, что способствует более быстрому достижению состояния термодинамического равновесия. Контролируемый термический отжиг также позволяет получать мембраны с повышенной селективностью для различных областей газоразделения [21, 22].

При комнатной температуре на воздухе дизмещенные полиацетилены довольно стабильны, в то время как при повышенных температурах в кислород-содержащих средах эти полимеры подвержены ускоренной деструкции вследствие окисления. Для решения проблемы термоокислительной деструкции могут использоваться малые добавки антиоксидантов, ингибирующих процесс деструкции, что позволяет продлить срок службы полимерного материала [23–25]. Широкое распространение в качестве антиоксидантов получили пространственно-затрудненные фенольные соединения, обладающие высокой антиоксидантной эффективностью, низкой токсичностью, а также доступной технологией их производства.

Ранее нами была показана высокая эффективность антиоксиданта фенольного типа Irganox 1076 для повышения термо-окислительной стабильности ПТМСП [26, 27]. Настоящая работа является частью цикла исследований влияния антиоксидантов различного типа на стабильность и газотранспортные свойства пленок 1,2-дизмещенных полиацетиленов. В работе исследовано влияние термического отжига на стабильность, надмолекулярную организацию и газотранспортные свойства изотропных пленок ПМП, приготовленных с добавлением фенольных антиокси-

дантов различающейся химической структуры, по сравнению с пленками из чистого ПМП. В качестве антиоксидантов были выбраны фенольные антиоксиданты Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520, различающиеся природой и строением заместителей бензольного кольца, которые являются высокоэффективными фенольными антиоксидантными стабилизаторами и широко применяются для защиты полимеров, например, полиолефинов, от термоокислительной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Синтез и очистка

Метод получения мономера 4-метил-2-пентина приведен в патенте [28].

Очистку мономера (99.9%) и растворителя циклогексана ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) перед полимеризацией проводили по стандартной методике, описанной в работе [29]. Катализатор пентабромид ниобия NbBr_5 (99.9%, “ABCR”), а также сокатализатор Et_3SiH ($\geq 97.0\%$, “Fluka”) использовали в полимеризации без предварительной очистки.

Полимеризацию и обработку полученных полимеров проводили по методике, описанной в работе [29].

Антиоксиданты Irganox 1076 (октадецил-3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-пропионат), Irganox 1010 (пентаэритрит тетраокси(3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат), Vulkanox BHT (4-метил-2,6-дитретбутилфенол) и Rianox 1520 (2,4-бис[(октилтио)-метил]-о-крезол) фирмы Nortex использовали без дополнительной очистки.

Характеристика образцов ПМП

Методики измерения характеристической вязкости и молекулярной массы образцов ПМП приведены в работе [29].

Приготовление пленок

Пленки ПМП готовили по стандартной методике поливом из растворов полимера (1.5 мас. %) в циклогексане [26]. Пленки ПМП с антиоксидантами готовили по аналогичной методике из растворов полимеров в циклогексане, в которые добавляли 2 мас. % антиоксиданта. Толщина пленок, отлитых из растворов чистого полимера и с добавлением стабилизаторов, составляла 30–50 мкм.

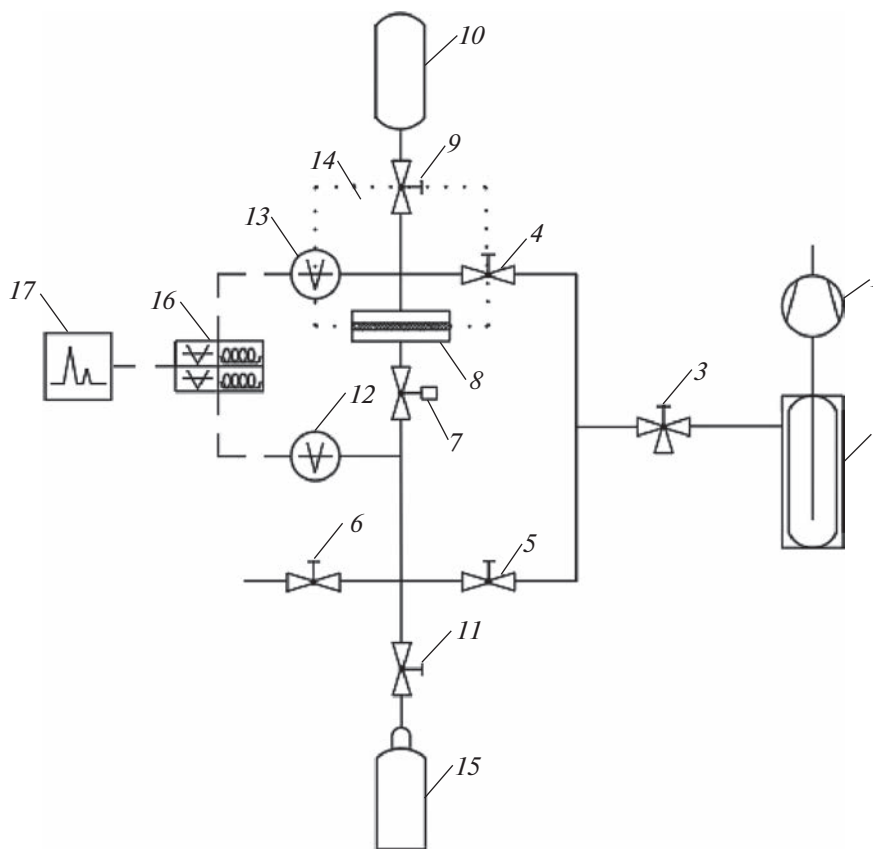


Рис. 1. Схема установки по измерению проницаемости индивидуальных газов через пленочные полимерные мембраны: 1 – вакуумный насос; 2 – ловушка с жидким азотом; 3 – трехходовой кран; 4, 5, 6, 9, 11 – вентили; 7 – электромагнитный клапан; 8 – измерительная ячейка; 10 – калибровочная емкость заданного объема; 12 – манометр высокого давления; 13 – манометр низкого давления; 14 – рабочий объем пермеата; 15 – баллон с газом; 16 – блок управления; 17 – регистрирующее устройство.

Термический отжиг пленок

Оборудование и процедура отжига образцов пленок чистого ПМП и ПМП с добавлением антиоксидантов описаны в работе [26].

Исследование методом РСА

Методика исследования полимерных пленок методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей приведена в работе [27].

Измерение газопроницаемости

Параметры проницаемости по индивидуальным газам O_2 , N_2 , H_2 и CO_2 пленок определяли на установке, предназначенной для измерения проницаемости плоских полимерных мембран (рис. 1). Принцип работы установки основан на манометрическом методе измерения расхода газа, прошедшего через пленочную мембрану. Расход газа определяли по времени его натекания в калибро-

ванный, откачанный объем. Коэффициенты проницаемости мембраны рассчитывали по формуле:

$$P(\text{Баррер}) = 10^4 V \Delta p h / (t S p_{\text{вх}} \times 760 \times 76),$$

где V – калиброванный откачанный объем (1175 мл); S – площадь мембраны (24.18 см^2); h – толщина мембраны (см); $p_{\text{вх}}$ – перепад давления на мембране (до 10 атм); t – время натекания газа в объем V от давления p_1 до давления p_2 (разность Δp (тор) = $p_2 - p_1$ может быть выбрана из ряда 1, 2, 5, 10, 20 тор), определяющих моменты включения и выключения секундомера. При фиксированном перепаде давления на мембране селективность полимерной пленки определяется отношением обратных времен натекания газов. Если значение p_2 намного меньше значения перепада давления, то перепад давления на мембране можно считать приблизительно равным входному давлению $p_{\text{вх}}$.

Идеальную селективность $\alpha_{A/B}$ определяли по отношению коэффициентов проницаемости индивидуальных газов А и В:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}.$$

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики ПМП

Образец	Каталитическая система	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	M_w , 10^{-3}	M_w/M_n	% <i>цис</i> -звеньев
ПМП-1	NbBr ₅	80	3.1	880	1.6	50
ПМП-2	NbBr ₅ /Et ₃ SiH	70	3.7	1100	1.6	50

[Mon]₀ = 1 моль/л; [Mon]/[Cat] = 50; [Cat] = [Cocat] = 1; время полимеризации 7 сут; T = 80°C; растворитель: циклогексан.

Для экспериментов по газопроницаемости использовали O₂ (объемная доля кислорода 99.999%), N₂ (объемная доля азота 99.999%), H₂ (объемная доля водорода 99.999%) и CO₂ (объемная доля диоксида углерода 99.995%) производства АО “Линде газ Рус”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы ПМП содержат чередующиеся двойные C=C связи, которые могут обладать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацией, причем звенья разных конфигураций могут содержаться в разных количественных соотношениях. Образцы ПМП, синтезированные под действием каталитических систем на основе пентахлорида и пентабромида ниобия, характеризуются смешанным *цис/транс*-составом [29, 30]. В случае использования каталитических систем на основе TaBr₅ образцы полимера имеют преимущественное содержание *транс*-звеньев и являются частично либо полностью нерастворимыми в органических растворителях, что в большинстве случаев не позволяет изготовить пленки и исследовать газотранспортные характеристики. Поэтому в данной работе для приготовления изотропных пленок мы синтезировали образцы ПМП с использованием NbBr₅-содержащих каталитических систем. Условия синтеза образцов ПМП представлены в табл. 1. Образцы ПМП-1 и ПМП-2 имеют одинаковый конфигурационный состав (50% *цис*-звеньев) и несколько различаются по молекулярно-массовым характеристикам.

При нагревании пленки ПМП-1 и ПМП-2 ведут себя аналогичным образом: в ходе отжига при температуре 100°C в течение 24 ч наблюдается ухудшение их механических характеристик, что приводит к увеличению их хрупкости и разрушению. Кроме того, наблюдается изменение цвета пленок с бесцветного на коричневый, что также свидетельствует о процессах термо-окислительной деструкции. Разрушение пленок ПМП происходит за счет ускоренного при высоких температурах окисления на воздухе. Предполагается, что окисление дизацетиленовых полиацетиленов происходит по радикальному механизму окислительной деструкции, активной частицей в котором является пероксильный радикал ROO• [31]. Пространственно-затрудненные фенолы выпол-

няют функцию доноров атомов водорода, обрывающих свободные радикалы, и проявляют высокую эффективность в ингибировании процессов окислительной деструкции полимерных материалов.

Ранее в работах [26, 28] нами было показано, что добавление стабилизирующего агента фенольного типа Irganox 1076 в пленки ПТМСП позволяет значительно повысить их термо-окислительную стабильность при повышенных температурах. С целью улучшения термостабильности пленок ПМП были приготовлены пленки с пространственно-затрудненными фенольными антиоксидантами: Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT и Rianox 1520. Структурные формулы антиоксидантов приведены на рис. 2.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов проницаемости и идеальной селективности для свежеприготовленных изотропных пленок чистых образцов ПМП и с добавлением стабилизаторов. Как видно, при добавлении стабилизирующих агентов во всех случаях наблюдается снижение коэффициентов газопроницаемости по индивидуальным газам (около 25%) по отношению к пленкам чистого ПМП. Вероятно, большие молекулы антиоксидантов занимают часть свободного объема полимерной матрицы, что приводит к снижению доли свободного объема и, как следствие, к понижению проницаемости газов через мембрану. Снижение проницаемости сопровождается ожидаемым некоторым ростом идеальной селективности, например, для пары CO₂/N₂ до 10%.

Введение стабилизаторов позволяет повысить устойчивость пленок ПМП к термическому воздействию (табл. 3 и 4). При этом ингибирующий эффект стабилизаторов на деструктивные процессы в цепи полимера различается и аналогичен в ПМП-1 и ПМП-2. Пленки ПМП-1, и ПМП-2 со стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 сохраняют прочность минимум в течение 150 ч прогрева при 140°. Как показывают данные табл. 3 и 4, в результате термообработки пленок ПМП-1 и ПМП-2 со стабилизаторами Irganox 1076 и Irganox 1010 наблюдается падение коэффициентов газопроницаемости, сопровождаемое небольшим ростом значений идеальной селективности. Снижение проницаемости пленок после термообработки обусловлено ускоренной релаксацией в

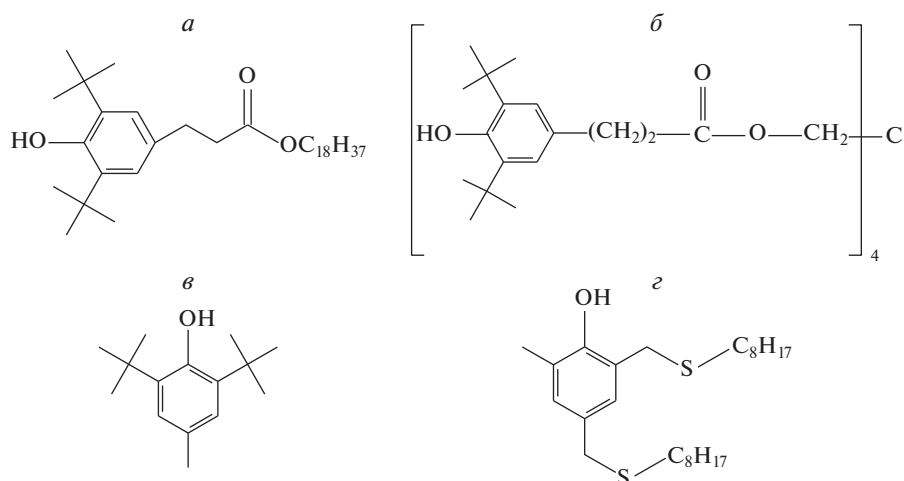


Рис. 2. Структурные формулы антиоксидантов: (а) Irganox 1076, (б) Irganox 1010, (в) Vulkanox BHT, (г) Rianox 1520.

условиях отжига и уменьшением доли свободного объема.

Пленки ПМП с добавлением стабилизаторов Vulkanox BHT и Rianox 1520 при прогреве при 140°C уже после 48 ч демонстрируют увеличение коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам и снижение идеальной селективности. Эти данные свидетельствуют о протекании деструктивных процессов в пленках ПМП со стабилизаторами Vulkanox BHT и Rianox 1520, приводящих к образованию дефектов в пленках и неселективному транспорту в них. В результате дальнейшего прогрева (до 100 ч) пленки становятся хрупкими.

На рис. 3 представлены диаграммы, демонстрирующие изменение коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам CO₂, H₂, O₂ и N₂ для пленок ПМП-1 и ПМП-2 со стабилизиру-

ющими агентами Irganox 1076 и Irganox 1010 в результате термического отжига. Наибольшее падение коэффициентов проницаемости (~30%) происходит в течение первых 48 ч прогрева. При дальнейшем прогреве пленок значения коэффициентов проницаемости изменяется заметно слабее и уровень проницаемости остается на одном уровне.

Для исследования изменений структуры пленок со стабилизаторами при термическом отжиге методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей был проведен анализ пленок ПМП-1, стабилизированных антиоксидантами Irganox 1076 и Irganox 1010, до и после прогрева в течение суммарного времени 150 ч при $T = 140^\circ\text{C}$. Рентгенографические характеристики пленок свидетельствуют, что нагревание пленок ПМП, стабилизированных Irganox 1076 и Irganox 1010,

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам свежеприготовленных пленок чистого ПМП и с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox BHT (C3), Rianox 1520 (C4)

Образец	Проницаемость P , Баррер*				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	α (O ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /N ₂)
ПМП-1	2250	1200	4700	8750	1.9	7.3
ПМП-1 C1	1800	900	4000	7600	2.0	8.4
ПМП-1 C2	1900	900	3900	7500	2.1	8.3
ПМП-1 C3	1400	700	3000	5500	2.0	7.6
ПМП-1 C4	1650	800	3600	6500	2.1	8.1
ПМП-2	1500	700	3400	5700	2.1	8.1
ПМП-2 C1	950	400	2300	4000	2.4	10.0
ПМП-2 C2	1100	500	2400	4600	2.2	9.2
ПМП-2 C3	900	400	2000	3500	2.2	8.7
ПМП-2 C4	1100	500	2400	4300	2.2	8.6

* 1 Баррер = 10^{-10} см³ (н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

Таблица 3. Изменение коэффициентов проницаемости в результате отжига при 140°C пленок ПМП-1 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox ВНТ (C3), Rianox 1520 (C4)

Общее время отжига, ч	Проницаемость P , Баррер				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
ПМП-1 C1						
0	1800	900	4000	7600	2.0	8.4
48	1300	700	2800	6000	1.9	8.6
100	1100	600	2400	5200	1.8	8.7
150	1000	550	2200	4800	1.8	8.7
ПМП-1 C2						
0	1900	900	3900	7500	2.1	8.3
48	1200	600	2500	5200	2.0	8.7
100	1000	550	2200	4800	1.8	8.7
150	900	500	2000	4400	1.8	8.8
ПМП-1 C3						
0	1400	700	3000	5500	2.0	7.9
48	2300	2000	4000	6200	1.2	3.1
72	2500	2100	4300	6400	1.2	3.0
100	—	—	—	—	—	—
ПМП-1 C4						
0	1650	800	3600	6500	2.1	8.1
48	2000	1700	4700	7000	1.2	4.1
72	2200	2000	5000	7400	1.1	3.7
100	—	—	—	—	—	—

Таблица 4. Изменение коэффициентов проницаемости в результате отжига при 140°C пленок ПМП-2 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1), Irganox 1010 (C2), Vulkanox ВНТ (C3), Rianox 1520 (C4)

Общее время отжига, ч	Проницаемость P , Баррер				Селективность	
	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$
ПМП-2 C1						
0	950	400	2300	4000	2.4	10.0
48	700	340	1400	3500	2.1	10.3
100	600	300	1200	3100	2.0	10.3
150	550	250	1000	2600	2.2	10.4
ПМП-2 C2						
0	1100	500	2400	4600	2.2	9.2
48	800	400	1700	3700	2.0	9.3
100	700	350	1500	3300	2.0	9.4
150	600	300	1300	2900	2.0	9.7
ПМП-2 C3						
0	900	400	2000	3500	2.2	8.7
48	1700	1200	2900	4400	1.4	3.7
72	2000	1500	3100	4800	1.3	3.2
100	—	—	—	—	—	—
ПМП-2 C4						
0	1100	500	2400	4300	2.2	8.6
48	2100	1800	3500	6000	1.2	3.3
72	2500	2000	3800	6400	1.2	3.2
100	—	—	—	—	—	—

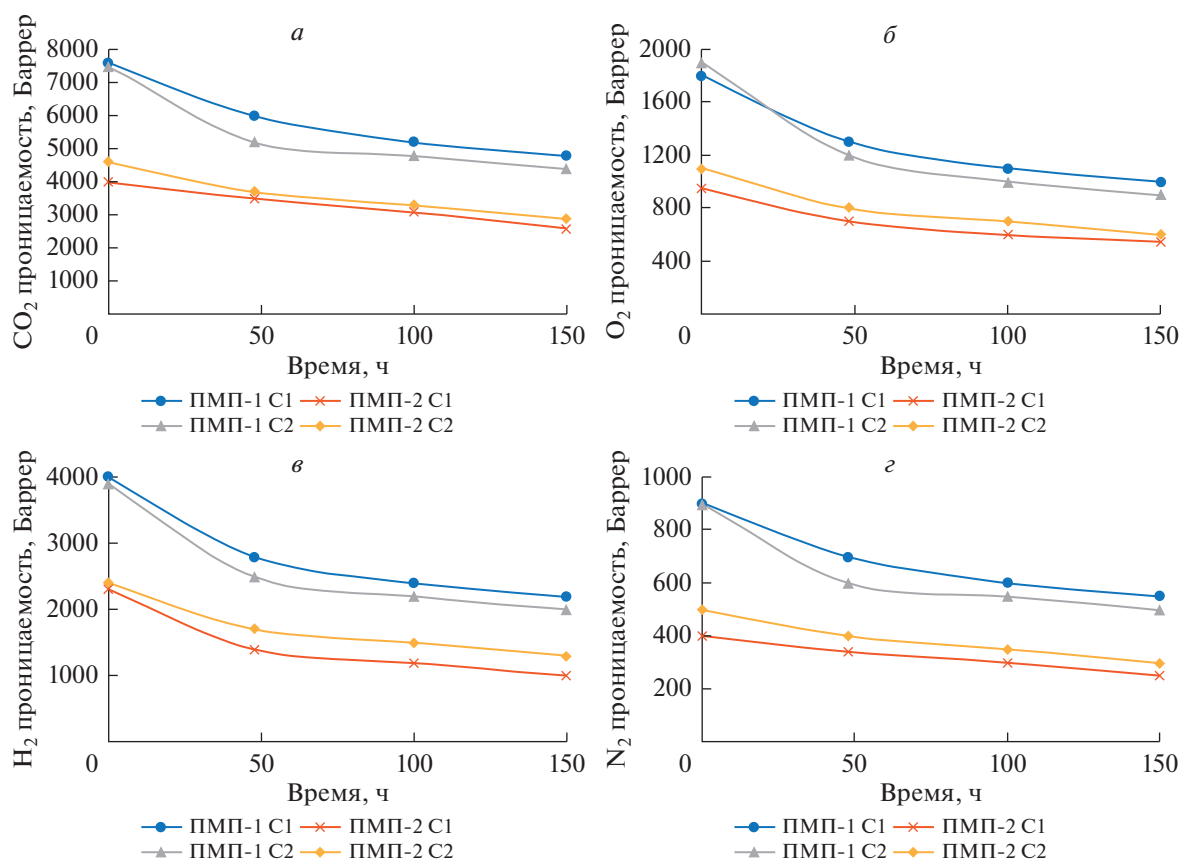


Рис. 3. Коэффициенты проницаемости по индивидуальным газам (а) CO_2 , (б) O_2 , (в) H_2 , (г) N_2 стабилизированных ПМП-1 и ПМП-2 в результате отжига при 140°C в течение 150 ч.

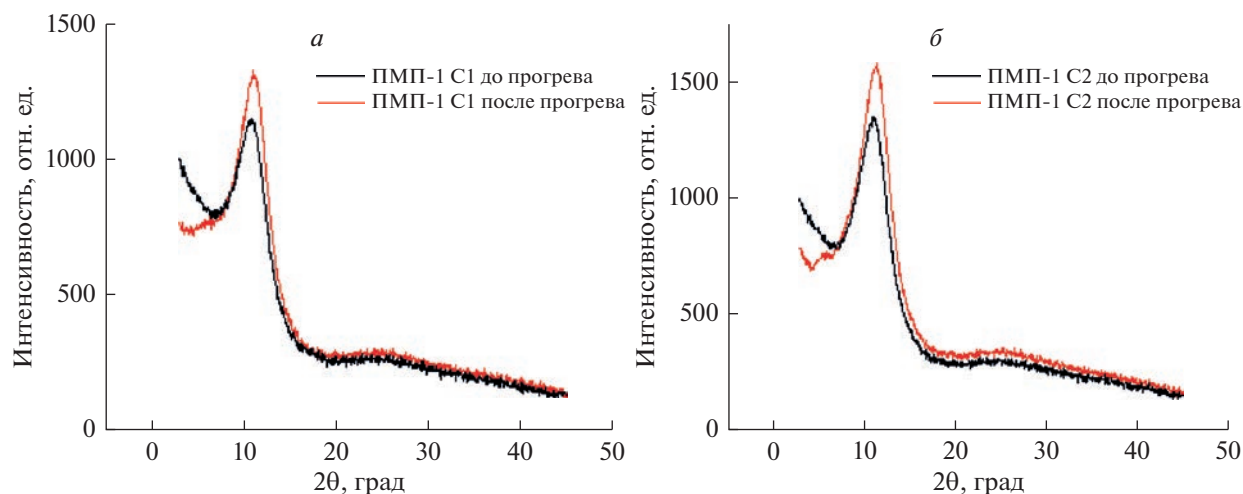


Рис. 4. Дифракционные кривые образцов ПМП-1, содержащих антиоксиданты Irganox 1076 (а) и Irganox 1010 (б) до и после термической обработки (140°C , 150 ч).

приводит к уменьшению величин межцепных расстояний, что свидетельствует об увеличении плотности упаковки макромолекул. Также, на дифрактограммах наблюдается смещение основного диффузного максимума в области $2\theta \sim 10^\circ$ в сторону больших углов, что также указывает на

уменьшение межцепных расстояний в пленках после термообработки и уплотнение макромолекул в процессе термического отжига (рис. 4). Данные РСА по увеличению плотности упаковки макромолекул в пленках в ходе отжига коррелируют с данными по газопроницаемости.

Таблица 5. Рентгенографические характеристики пленок ПМП-1 с добавлением стабилизаторов Irganox 1076 (C1) и Irganox 1010 (C2) до и после прогрева в течение суммарного времени 150 ч при $T = 140^\circ\text{C}$

Образец		Межплоскостное расстояние d , Å
ПМП-1 C1	До прогрева	8.6
	После прогрева	8.1
ПМП-1 C2	До прогрева	8.5
	После прогрева	7.9

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние антиоксидантов-стабилизаторов фенольного типа на термическую стабильность и газотранспортные характеристики изотропных пленок углеводородного дизамещенного полиацетилена ПМП. Были приготовлены пленочные мембраны с добавлением пространственно-затрудненных фенолов Irganox 1010, Irganox 1076, Vulkanox BHT и Rianox 1520. Термический отжиг пленок ПМП с добавлением стабилизаторов при 140°C показал, что введение стабилизирующих агентов в ПМП позволяет повысить термическую устойчивость полимера и проводить термический отжиг пленок на основе ПМП. В процессе отжига оба образца ПМП ведут себя аналогичным образом. При этом эффективность использованных стабилизаторов различается. Пленки ПМП с добавлением Irganox 1010 и Irganox 1076, имеющих объемную разветвленную структуру молекул, сохраняют механическую прочность и стабильность газотранспортных параметров минимум в течение 150 ч отжига при 140°C после небольшого падения значений в течение первых 48 ч отжига. Менее пространственно затрудненные Vulkanox BHT и Rianox 1520 оказались заметно менее эффективными ингибиторами термо-окислительной деструкции ПМП. Данные РСА показали уменьшение межцепных расстояний в пленках после отжига, что коррелирует с падением газопроницаемости.

Таким образом, из рассмотренной группы антиоксидантов наиболее предпочтительными для ПМП с точки зрения эффективности и влияния на газотранспортные характеристики представляются производные (3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты: Irganox 1010 и Irganox 1076. Это позволяет рассматривать постмодификацию полимера с помощью введения антиоксидантов Irganox 1010 и Irganox 1076 как способ повышения термической устойчивости пленок на основе ПМП. Такой подход позволяет

проводить термический отжиг с целью стабилизации мембранных характеристик 1,2-дизамещенных полиацетиленов для использования в реальных промышленных процессах разделения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker R.W., Low B.T. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 6999.
2. Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
3. Low Z.X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 5871.
4. Masuda T. // *Polym. Rev.* 2017. V. 57. P. 1.
5. Yampolskii Y. // *Polym. Rev.* 2017. V. 57. P. 200.
6. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 2209.
7. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu. P. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 2516.
8. Tanaka A., Nitta K., Maekawa R., Masuda T., Higashimura T. // *Polym. J.* 1992. V. 24. P. 1173.
9. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 289.
10. Langsam M., Robeson L.M. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. V. 29. P. 44.
11. Levita G., Struik L.C.E. // *Polymer*. 1983. V. 24. P. 1071.
12. Frieberg B.R., Glynos E., Sakellariou G., Tyagi M., Green P.F. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 7684.
13. Khosravi A., Vatani A., Mohammadi T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. P. 45158.
14. Yang Q., Grest G.Y. // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 102. P. 82.
15. Yang Q., Whiting W.I. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 549. P. 173.
16. Yang Q., Achenie L.E.K. // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 143. P. 87.
17. Demko M.T., Cheng J.C., Pisano A.P. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 6890.
18. Morisato A., He Z., Pinnau I. // *ACS Symp. Ser.* 1999. P. 56.
19. Nagai K., Sugawara A., Kazama S., Freeman B.D. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2004. V. 42. P. 2407.
20. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 109.
21. Sheng L., Ren J., Hua K., Li H., Feng Y., Deng. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117580.
22. Feng Y., Ren J., Li H., Zhao D., Sheng L., Wu Y., Zhao W., Deng M. // *Polymer*. 2021. V. 219. P. 123538.
23. Al-Malaika S. Thermal antioxidants. In *Polypropylene*. Springer, Dordrecht, 1999.

24. Li C., Wang J., Ning M., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. P. 4127.
25. Pospíšil J., Nešpůrek S. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 49. P. 99.
26. Матсон С.М., Макрушин В.П., Левин И.С., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 409.
27. Shishatskiy S., Makrushin V., Levin I., Merten P., Matson S., Khotimskiy V. // Polymers. 2022. V. 14. P. 462.
28. Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карнов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Российская Федерация. 2004.
29. Matson S.M., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S. // Polymer. 2020. V. 202. P. 122682.
30. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. соед., Сер. А, 2003, Т. 45. С. 1259.
31. Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2369.

The Effect of Introduction of Phenolic Antioxidants on the Thermal-Oxidative Stability and Gas Permeability of Poly(4-methyl-2-pentyne)

V. P. Makrushin¹, V. K. Chernikov¹, I. S. Levin¹, A. A. Kossov¹, and S. M. Matson^{1, *}

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matson@ips.ac.ru

Abstract: In this work, we studied the thermal-oxidative stability and gas transport properties of poly(4-methyl-2-pentyne) (PMP) film samples with mixed configurational composition (50% *cis*-units) in the presence of phenolic antioxidants Irganox 1076, Irganox 1010, Vulkanox BHT and Rianox 1520, which differ in the nature and structure of the substituents on the benzene ring. Annealing of PMP films at 140°C showed that films with the addition of Irganox 1076 and Irganox 1010 retain their strength and stability of gas transport properties for at least 150 h of total heating after a moderate decrease in permeability (~30%) in the first 48 h of heating. PMP films with Vulkanox BHT and Rianox 1520 after 48 h of heating at 140°C demonstrate an increase in gas permeability coefficients, indicating the onset of polymer degradation, and after 100 h of heating they are destroyed. The wide-angle X-ray diffraction of films with the most effective stabilizers Irganox 1076 and Irganox 1010 revealed a decrease in interchain distances after annealing, which indicates an increase in the packing density of macromolecules as a result of thermally activated relaxation.

Keywords: poly(4-methyl-2-pentyne), polymeric membranes, gas permeability, thermal-oxidative stability, annealing

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СЕЛЕКТИВНОСТИ К ОДНОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

© 2023 г. В. В. Гиль^а, *, В. Д. Рулева^а, М. В. Порожный^а, М. В. Шарафан^а

^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: violetta_gil@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 06.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Ионообменные мембраны с высокой специфической селективностью к однозарядным ионам востребованы в различных отраслях промышленности. Одним из способов увеличения специфической селективности может быть формирование на поверхности мембраны тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп. Проведено исследование возможности формирования такого слоя за счет специфического взаимодействия ионов кальция с сульфонатными группами мембраны при проработке электрическим током высокой напряженности в растворе CaCl_2 . Изучена способность гетерогенных (МК-40, Ralex CMH) и гомогенных (CMX, CJMC-5) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности. Показано, что в наибольшей степени такую способность проявляет мембрана CMX, что обусловлено большей плотностью групп $-\text{SO}_3^-$ на ее поверхности по сравнению с другими исследованными мембранами. Установлено, что формирование на поверхности мембраны CMX тонкого положительно заряженного слоя повышает значение коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны, $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$, на 69%. При этом наличие такого слоя не приводит к усилению нежелательной генерации ионов H^+ и OH^- , которое возникает при использовании широко применяемых в качестве модификаторов полиэлектролитов с аминогруппами.

Ключевые слова: электродиализ, сульфокатионитовая ионообменная мембрана, специфическая адсорбция ионов кальция, специфическая селективная проницаемость, селективный перенос однозарядных ионов

DOI: 10.31857/S2218117223030045, EDN: DUEXDW

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность к селективному переносу ионов одного знака заряда является важнейшим свойством ионообменных мембран (ИОМ), определяющим их применение при электродиализной переработке природных и промышленных растворов [1]. В последнее время все большее внимание уделяется разделению и переработке сложных смесей, в частности промышленных и бытовых отходов, морской воды, жидких сред пищевой промышленности, в том числе в связи с интенсификацией попыток селективного извлечения ценных компонентов из растворов. Для развития таких технологий большое значение приобретает специфическая селективность ИОМ к ионам определенных видов. Усилия многих исследователей направлены на получение ИОМ, обладающих способ-

ностью селективно пропускать однозарядные ионы [2–4]. Такие мембраны востребованы для недавно появившегося вида электродиализа, называемого селекродиализом [5]. В селекродиализе разделение одно- и многозарядных ионов обеспечивается за счет использования специально разработанного электродиализного блока, включающего в себя помимо обычных катионо- и анионообменных мембран мембраны со специфической селективностью по отношению к однозарядным ионам. Этот метод эффективно применяется для извлечения из сточных вод нутриентов, в особенности фосфора [6, 7], а также все чаще используется для очистки воды и концентрирования солей, в том числе организации замкнутых циклов по воде со сниженным риском осадкообразования. Другой задачей высокой важности является выделение

лития из природных рассолов, при котором отделение однозарядных катионов от двухзарядных выполняется на первой ступени процесса [8]. Наконец, при частичной деминерализации молочной сыворотки, вин и соков использование катионообменных мембран, селективных к однозарядным катионам, позволит (1) обеспечить удаление из жидких сред пищевой промышленности натрия и калия, находящихся в избытке, но удержать полезный кальций, и (2) снизить риск осадкообразования в камерах концентрирования электродиализаторов.

Повышения селективности к противоионам с определенной величиной заряда можно добиться с помощью поверхностной модификации ИОМ. Т. Sata и соавторы продемонстрировали, что в электродиализном процессе одно- и многозарядные противоионы могут быть разделены с помощью нанесения на мембрану поверхностного слоя, имеющего заряд, противоположный заряду фиксированных групп мембраны-подложки [9]. В обзоре [1] этот метод модификации поверхности ИОМ отмечен как один из наиболее эффективных для повышения специфической селективности к однозарядным ионам. Электростатическое отталкивание между противоионами и одноименно заряженным поверхностным слоем блокирует многозарядные противоионы более эффективно, чем однозарядные ионы, тем самым обеспечивая зарядовую селективность ИОМ. В последние годы чрезвычайную популярность приобрел метод *layer-by-layer* (LbL), суть которого состоит в поочередном нанесении на поверхность ИОМ полиэлектролитов с положительно и отрицательно заряженными полярными группами [1, 10]. Высокая зарядовая селективность мембран с многослойной поверхностной активной пленкой достигается благодаря сложению сопротивлений отдельных бислоев в отношении переноса многозарядных ионов [11]. В качестве модифицирующих агентов чаще всего используют полиэтиленмин (ПЭИ), полиаллиламин (ПАА) или поли(аллиламина гидрохлорид) (ПАН) в качестве поликатиона и поли(4-стиролсульфонат натрия) (ПСС) в качестве полианиона [12–14]. Однако, не смотря на значительные успехи в создании таких композитных мембран, обладающих высокой специфической селективностью к однозарядным ионам, труднорешаемыми проблемами на практике остаются рост сопротивления мембраны и усиление нежелательного процесса генерации H^+ и OH^- ионов на биполярных границах с увеличением числа поверхностных слоев, а также деградация LbL-сборки со временем [1, 3, 15].

В научной литературе обсуждаются различные техники получения поверхностно-модифицированных ИОМ, в частности, особое внимание уделяется нанесению поверхностных модифицирующих слоев с помощью погружения образцов в

растворы модификаторов [13, 16–18], посредством окислительной и УФ-индуцированной полимеризации [19–21], а также методом электроосаждения [22–24]. Создание покрытий на поверхности мембраны за счет ее погружения в раствор модификатора обеспечивает требуемую толщину модифицирующего слоя за счет контроля концентрации модификатора и времени контакта ИОМ с модифицирующим раствором [25]. Для нанесения модификатора на одну из поверхностей ИОМ модификацию проводят с использованием специальных ячеек, где модифицирующий раствор находится в прямом контакте только с одной стороной мембраны [26]. Такие техники получения многослойных мембран наиболее просты с точки зрения реализации, однако нанесенные на поверхность слои полиэлектролита зачастую не являются устойчивыми и удаляются с поверхности в процессе эксплуатации мембран в электрическом поле. Получение полимерного поверхностного слоя путем полимеризации органических мономеров позволяет избежать потери стабильности модификации композитных ИОМ [3]. С точки зрения повышения стабильности покрытий ионообменных мембран, в том числе LbL-пленок, весьма перспективным видится метод электроосаждения полиэлектролитов [10]. Посредством подбора условий модификации, в частности токовых режимов, можно регулировать толщину модифицирующих слоев, а также контролировать их устойчивость. В 2018 г. был предложен электроимпульсный метод LbL-модификации ИОМ, который позволил увеличить селективность к однозарядным ионам и добиться очень высокой стабильности наносимых на поверхность бислоев по сравнению с методом традиционного электроосаждения [27]. Годом позже была предложена переменноточковая технология нанесения бислоев [28], применение которой обеспечило стабильность полученной композитной мембраны, обладающей высокой специфической селективностью к однозарядным ионам, в течение 96 ч. Следует отметить еще один способ создания модифицированных мембран путем формирования противоположно заряженного тонкого слоя с использованием поверхностного сульфирования анионообменных мембран, изготовленных из привитого сополимера, позволяющий добиваться высоких значений коэффициента специфической селективной проницаемости по отношению к однозарядным анионам [29, 30].

В целом, более глубокое понимание механизмов селективного переноса ионов и разработка “умных” методов изготовления мембран с управляемой селективностью имеет важное значение для повышения экономической и экологической эффективности электромембранных процессов, используемых для переработки различных растворов в условиях возрастающих потребностей

современной промышленности. Исследования, посвященные поиску более дешевых, нетоксичных, экологически чистых и устойчивых модификаторов, все еще продолжаются.

Согласно недавно полученным авторами результатам [31], ионы Ca^{2+} могут специфически адсорбироваться на поверхности гомогенных сульфокатионитовых мембран в условиях сильного локального электрического поля на межфазной границе. При этом дзета-потенциал поверхности мембраны изменяет свой знак с отрицательного на положительный. Формирование на поверхности тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп мембраны-подложки, за счет специфического взаимодействия частично дегидратированных ионов кальция с сульфонатными группами может повысить селективность мембраны к однозарядным ионам. Подобный эффект был отмечен в работе Х.-У. Ние и соавторов [32], когда при электродиализном разделении хлоридов магния и лития за счет накопления двухзарядных ионов Mg^{2+} у поверхности сульфокатионитовой мембраны *Selection CSO* формировался положительно заряженный слой, способствующий преимущественному переносу однозарядных ионов Li^{+} за счет меньшего электростатического отталкивания по сравнению с ионами Mg^{2+} .

В данной работе проведено исследование способности гетерогенных (МК-40, *Ralex CMH*) и гомогенных (СМХ, *CJMC-5*) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности при проработке электрическим током высокой напряженности. Для мембраны, показавшей наибольшую способность к такой специфической адсорбции, проведена оценка влияния тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на специфическую селективность катионообменной мембраны к переносу однозарядных ионов посредством выполнения экспериментов по электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые мембраны

В работе исследованы гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 производства ООО ОХК “Щекиноазот”, Россия, и *Ralex CMH* производства *MEGA a.s.*, Чешская Республика. Мембраны изготавливаются путем горячего пресования (МК-40) и вальцевания (*Ralex CMH*) термопластичной смеси, состоящей из мелкодисперсного порошка ионообменной смолы и полиэтилена, и армирующей ткани. Ионообменная смола представляет собой полимер, полученный сопо-

лимеризацией полистирола и дивинилбензола. Мембраны МК-40 и *Ralex CMH* относятся к сильнокислотным катионообменным мембранам с сульфонатными фиксированными группами.

Исследуемая гомогенная катионообменная мембрана *CJMC-5* относится к серии мембран *CJMCED*, производимых *Hefei Chemjoy Polymer Materials Co.* (Китай). Эта мембрана производится методом отливки, армирующая ткань из полиэстера вводится в структуру мембраны методом горячего вальцевания. Ионообменная матрица *CJMC-5* содержит поливинилиденфторид (ПВДФ), боковые цепи представлены 4-стиролсульфонатом натрия с функциональными группами $-\text{SO}_3^-$. Исследуемая гомогенная катионообменная мембрана СМХ произведена *Astom Corporation* (Япония). Мембрана СМХ изготавливается пастовым методом, ее ионообменная матрица представляет собой сульфированный сополимер полистирола и дивинилбензола с включениями частиц поливинилхлорида (ПВХ), мембрана армирована сеткой из ПВХ, которая вводится в мембрану на стадии полимеризации ионообменной матрицы.

2.2. Процедура получения образцов мембран со специфически адсорбированными ионами кальция на их поверхности

Образцы исследуемых мембран прошли стандартную солевую предподготовку [33], после чего были уравновешены с 0.01 М раствором CaCl_2 . Для осуществления процесса специфической адсорбции ионов кальция на поверхности образцов применялась четырехкамерная электродиализная лабораторная ячейка, аналогичная использованной в предыдущей работе [31]. Межмембранное расстояние, h , составляло 0.59 ± 0.01 см, поляризуемая площадь мембран, S , равнялась 4.30 ± 0.05 см², при этом длина канала обессоливания, L , составляла 2 ± 0.05 см. Каждый образец подвергался воздействию электрического тока плотности $i = 1.3 i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ (где $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ — теоретическое значение предельной плотности тока, рассчитываемое по уравнению Левека [34, 35]) при прокачивании через камеры ячейки с обеих сторон мембраны 0.01 М раствора CaCl_2 в течение 12 ч. Для мониторинга изменений свойств поверхности мембраны при проработке проводилось получение вольтамперных характеристик (ВАХ) исследуемой мембраны каждые 2 ч. Средняя линейная скорость протока раствора, V , во всех камерах устанавливалась равной 0.36 ± 0.01 см/с.

2.3. Получение вольтамперных характеристик

Для получения вольтамперных характеристик исследуемых мембран использовалась экспериментальная установка, схема которой подробно описана в работе [31]. Камера обессоливания (КО) ячейки формировалась исследуемой мембраной и вспомогательной анионообменной мембраной (АОМ) МА-41, которая отделяла КО от анодной камеры во избежание переноса ионов H^+ . Вторая вспомогательная катионообменная мембрана (КОМ) МК-40 формировала камеру концентрирования (КК) в паре с исследуемой мембраной и использовалась для предотвращения переноса ионов OH^- из катодной камеры. Скачок потенциала через исследуемую мембрану определялся с использованием двух измерительных зондов (хлоридсеребряные электроды, соединенные с капиллярами Лuggина). Измерение скачка потенциала производилось с помощью мультиметра Keithley 2010 (Keithley Instruments, Inc., США), ток подавался на ячейку источником тока Keithley 2200-60-2 (Keithley Instruments, Inc., США). При получении ВАХ ячейку располагали горизонтально, таким образом под исследуемой мембраной формировался более легкий обедненный диффузионный слой, что позволяло минимизировать влияние гравитационной конвекции на массоперенос. Измерения проводились в гальванодинамическом режиме с задаваемой плотностью тока в диапазоне от 0 до 5.82 мА/см^2 при скорости развертки $1 \times 10^{-5} \text{ мА/с}$.

В процессе получения ВАХ производился непрерывный контроль pH обессоливаемого раствора на выходе из КО с использованием проточной ячейки с комбинированным pH-электродом с помощью pH-метра Эксперт-001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия).

Эксперименты проводились при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

2.4. Определение коэффициента специфической селективной проницаемости

Оценка влияния тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на специфическую селективность катионообменной мембраны к переносу однозарядных ионов была проведена посредством выполнения экспериментов по электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция с использованием экспериментальной установки, схема которой показана на рис. 1. Электродиализная лабораторная ячейка была дополнена двумя буферными камерами, которые отделяли КО и КК от электродных камер. Буферные камеры обеспечивали более надежное предотвращение попадания продуктов электродных реакций в КО и КК, что имело особое значение

в силу малых объемов смешанных растворов. Исследуемая катионообменная мембрана (КОМ*) разделяла камеры обессоливания и концентрирования; в случае мембраны с адсорбированными ионами кальция на поверхности, такая поверхность была обращена в сторону КО. Через КО и КК циркулировали 100 и 200 мл, соответственно, смешанного раствора с исходным составом $0.02 \text{ М NaCl} + 0.01 \text{ М CaCl}_2$. Через буферные и электродные камеры прокачивались растворы 0.04 М NaCl , объем каждого раствора составлял 5 л. Во всех камерах задавалась одинаковая средняя линейная скорость протока раствора ($0.36 \pm 0.01 \text{ см/с}$). Электродиализную переработку растворов проводили в течение 8 ч в гальваностатическом режиме с использованием источника тока Keithley 2200-60-2 при плотности тока 2.22 А/м^2 . В ходе эксперимента проводился постоянный контроль значений электропроводности и pH растворов на выходе из КО и КК с использованием проточных ячеек, каждая из которых была снабжена кондуктометрическим датчиком (соединенным с кондуктометром Эксперт-002, ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия) и pH-электродом (соединенным с pH-метром Эксперт-001).

Каждые 2 ч осуществлялся отбор проб и проводилось определение концентраций ионов Na^+ и Ca^{2+} в КО и КК при помощи ионной хроматографической системы Dionex ICS-3000 с кондуктометрическим детектированием и системой подавления фонового сигнала. По скорости изменения концентраций конкурирующих катионов в камере концентрирования ячейки вычисляли значение потока каждого из них по формуле:

$$j_i = \frac{V}{S} \frac{dC_i}{dt}, \quad (1)$$

где j_i — поток иона i через мембрану, где i соответствует Na^+ или Ca^{2+} ; C_i — молярная концентрация иона i в камере концентрирования; V — объем циркулирующего в камере концентрирования электролита; S — площадь поверхности мембраны; t — время.

Далее полученные значения потоков использовали для определения коэффициента специфической селективной проницаемости, характеризующего способность мембраны селективно переносить однозарядные ионы натрия по сравнению с двухзарядными кальция, $P_{Na^+/Ca^{2+}}$, по следующей формуле [36]:

$$P_{Na^+/Ca^{2+}} = \frac{j_{Na^+} C_{Ca^{2+}}^0}{j_{Ca^{2+}} C_{Na^+}^0}, \quad (2)$$

где $C_{Ca^{2+}}^0$ и $C_{Na^+}^0$ — исходные молярные концентрации ионов в камере концентрирования.

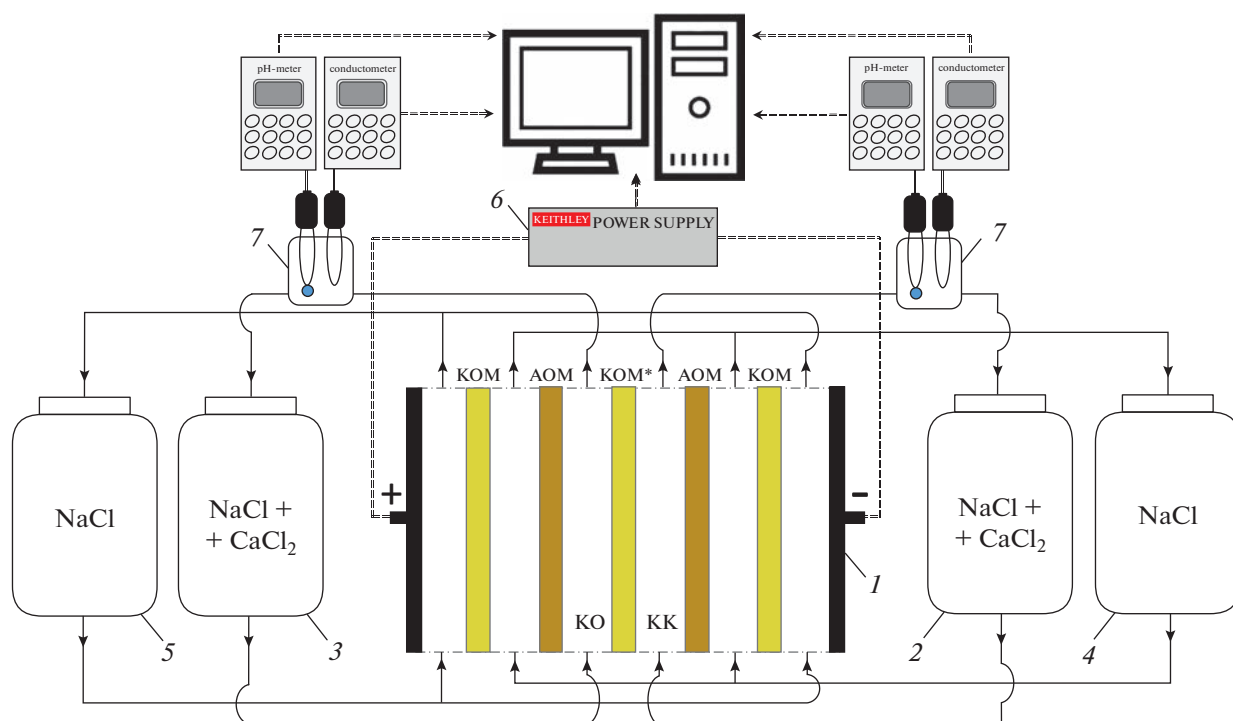


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения коэффициентов специфической селективной проницаемости мембран: 1 – шестикамерная электродиализная ячейка; 2, 3 – емкости со смешанным раствором, прокачиваемым через КК и КО, соответственно; 4, 5 – емкости с раствором NaCl, прокачиваемым через буферные и электродные камеры, соответственно; 6 – программируемый источник тока; 7, 8 – проточная ячейка с pH-электродом и кондуктометрическим датчиком.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование способности сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности

В предыдущей работе [31] было показано, что специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран приводит к заметным изменениям ВАХ, форма которых определяется поверхностными свойствами мембран [37]. Предполагается, что специфическое взаимодействие ионов Ca^{2+} с фиксированными сульфогруппами мембраны происходит благодаря их высокому химическому сродству. Установлено, что такое взаимодействие усиливается в условиях сильного локального электрического поля на межфазной границе. В таких условиях молекулы воды, по-видимому, выталкиваются из пространства между ионами Ca^{2+} и группами $-\text{SO}_3^-$ на поверхности мембраны, и взаимодействие между ними становится очень сильным. Специфическая адсорбция частично дегидратированных ионов кальция приводит к изменению заряда поверхности мембраны с отрицательного на положительный, а увеличение времени проработки мембраны под током в растворе CaCl_2 вызывает рост плотности заряда поверхности [31].

Известно, что заряд поверхности оказывает значительное влияние на процесс развития электроконвекции (ЭК) [38, 39]. (Квази)равновесная ЭК [40], а именно электроосмос (ЭО) первого рода [41], имеет место при относительно малых токах, $i \leq i_{\text{lim}}$, когда двойной электрический слой (ДЭС) у поверхности мембраны является (квази)равновесным [42]. При $i > i_{\text{lim}}$, к (квази)равновесному ДЭС добавляется неравновесная расширенная область пространственного заряда (ОПЗ), что является причиной трансформации ЭО первого рода в ЭО второго рода [43, 44]. Степень развития ЭО первого рода наиболее чувствительна к величине заряда поверхности [38], которая определяет заряд ДЭС. Более того, есть доказательства того, что направление вращения электроконвективных вихрей зависит от распределения электрического заряда по поверхности ИОМ [45]. Развитие ЭО второго рода зависит от заряда поверхности значительно меньше, поскольку он относительно слабо влияет на плотность заряда в расширенной ОПЗ. При условии наличия тонкого положительно заряженного слоя на поверхности мембраны возможна смена знака заряда раствора, примыкающего к этой поверхности. В этом случае при малых токах (когда имеет место ЭО первого рода) объемный заряд в обедненном растворе у поверхности мембраны отрицателен и

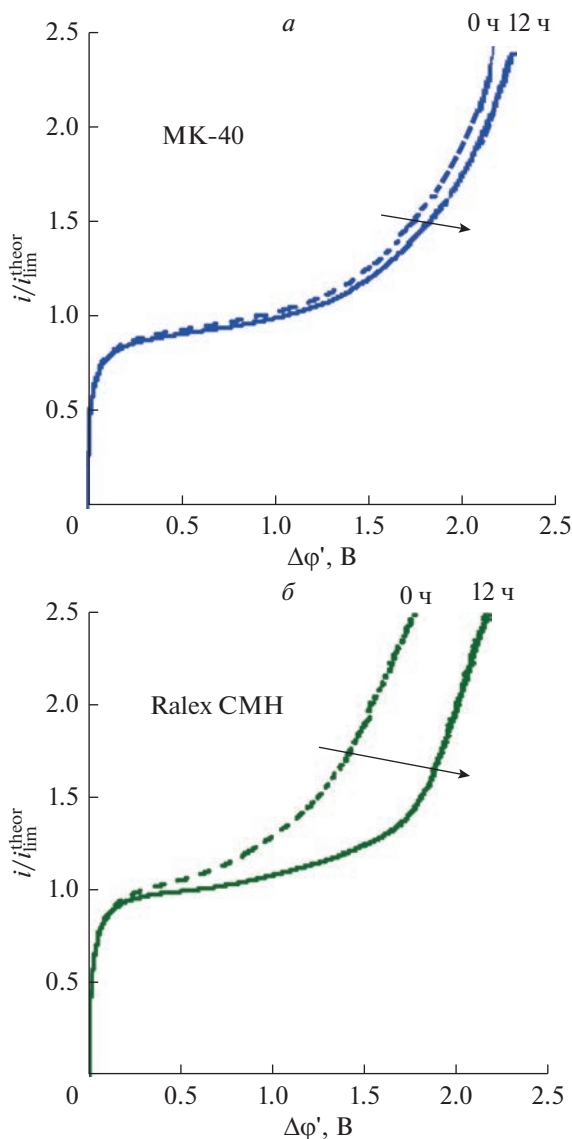


Рис. 2. Вольтамперные характеристики мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

электроконвективные вихри вращаются в определенном направлении; при более высоких токах (когда возникает ЭО второго рода) объемный заряд в растворе становится положительным, тогда вихри вращаются в противоположном направлении. Чем больше заряд поверхности мембраны, тем выше интенсивность вихрей, развивающихся по механизму ЭО первого рода, и тем сильнее их влияние на процесс развития вихрей, развивающихся по механизму ЭО второго рода. При переходе к ЭО второго рода, вихри, развивающиеся по этому механизму, могут испытывать большее “противодействие” со стороны вихрей, вращающихся в противоположном направлении. Таким

образом, по-видимому, изменение направления вращения вихрей может увеличить критическое значение скачка потенциала, необходимое для возникновения интенсивного неравновесного ЭО второго рода. Такой эффект находит отражение в форме ВАХ, а именно в изменении наклона и длины плато предельного тока. Наклон плато характеризует скорость доставки ионов к границе мембрана/обедненный раствор благодаря развитию ЭО первого рода [46, 47]; длина плато характеризует пороговую величину скачка потенциала, при которой равновесный ЭО перерастает в неравновесный ЭО второго рода [44, 48]. Таким образом, адсорбция ионов Ca^{2+} , формирующих тонкий положительно заряженный слой на поверхности катионообменной мембраны, приводит к увеличению значения скачка потенциала, необходимого для возникновения ЭО второго рода, и снижению его интенсивности [31]. Это выражается в уменьшении наклона и увеличении длины плато ВАХ с увеличением времени проработки мембраны под током в растворе CaCl_2 . Однако, установлено, что по истечению определенного времени такой проработки форма вольтамперных характеристик перестает меняться, как и заряд поверхности мембран. Данный факт можно объяснить ограниченным количеством на поверхности фиксированных сульфогрупп, доступных для специфических взаимодействий с ионами кальция. В данной работе установлено, что проработки в растворе CaCl_2 в течение 12 ч достаточно для максимально возможной для каждой из исследуемых мембран адсорбции ионов кальция на поверхности, поскольку форма ВАХ мембран перестает меняться. В целом, специфическая адсорбция Ca^{2+} приводит к изменению заряда поверхности сульфокатионитовой мембраны, оказывая влияние на процесс развития электроконвекции, что отражается на длине и наклоне плато предельного тока вольтамперной характеристики. Таким образом, изменение формы ВАХ может служить индикатором степени адсорбции ионов кальция на поверхности исследуемых мембран.

На рис. 2 показаны ВАХ гетерогенных мембран МК-40 и Ralex CMH в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч. Из представленных данных видно, что в отличие от мембраны МК-40, для которой изменения ВАХ вследствие проработки являются незначительными, для мембраны Ralex CMH наблюдаются уменьшение наклона и существенное увеличение длины плато предельного тока (табл. 1). Такие изменения являются свидетельством снижения интенсивности электроконвективного перемешивания обедненного раствора у поверхности мембраны и смещения начала развития интенсивного неравновесного ЭО в область более высоких скачков потен-

Таблица 1. Параметры вольтамперных характеристик исследуемых мембран

Мембрана		Длина плато, В	Наклон плато, мСм/см ²
МК-40	Исходная	1.43	0.28
	После проработки	1.45	0.28
Ralex CMH	Исходная	1.16	0.55
	После проработки	1.70	0.30
СJMC-5	Исходная	0.65	1.21
	После проработки	1.19	0.92
CMX	Исходная	0.81	1.00
	После проработки	2.00	0.38

циала. Как уже указывалось выше, это служит показателем изменения заряда поверхности мембраны. Исходя из полученных данных (рис. 2, табл. 1), на поверхности мембраны МК-40 не возникает значительных изменений, а на поверхности мембраны Ralex CMH происходит специфическая адсорбция ионов Ca^{2+} .

Наблюдаемые отличия в способности к адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных мембран можно объяснить разницей в соотношении проводящих и непроводящих участков их поверхности. Поверхность исследуемых гетерогенных мембран представляет собой комбинацию проводящих электрический ток частиц ионообменника и инертного полиэтилена. В работе [49] показано, что для мембраны Ralex CMH доля проводящей поверхности, занятой зернами сульфокатионитовой смолы, составляет около 30%, в то время как для мембраны МК-40 этот показатель почти в 2 раза меньше. Это обусловлено различиями в технологиях производства мембран, в том числе использованием при производстве мембраны Ralex CMH ионообменной смолы более мелкого и однородного помола. Значительные отличия в свойствах поверхности мембран МК-40 и Ralex CMH, обусловленные различной долей поверхности, занятой ионитом, подтверждаются результатами измерения углов смачивания, представленными в статье [50]. В случае мембраны МК-40 угол смачивания составляет $70^\circ \pm 1^\circ$, для мембраны Ralex CMH наблюдается асимметрия: для одной стороны угол смачивания равен $43^\circ \pm 5^\circ$, для другой — $74^\circ \pm 5^\circ$. Последнее авторы связывают с тем, что, во-первых, доля гидрофобного инертного связующего на менее гидрофильной поверхности больше, во-вторых, волокна армирующей ткани на этой поверхности выступают в большей степени. Отметим, что на предварительном этапе исследований процедура получения мембран со специфически адсорбированными ионами кальция на их поверхности проводилась при различной ориентации образцов, но в случае обратной стороны мембраны Ralex CMH

изменения на ВАХ после 12 ч проработки были незначительными.

Также следует учитывать, что обменная емкость мембраны МК-40 по оценкам, приведенным в [51], составляет 1.43 ммоль/г_{наб}, а для мембраны Ralex CMH ее величина значительно выше (например, 2.34 ммоль/г_{сух} согласно [52], что в пересчете с учетом влагосодержания мембраны составляет 1.79 ммоль/г_{наб}).

Таким образом, на поверхности мембраны Ralex CMH присутствует гораздо больше групп $-\text{SO}_3^-$, способных вступать в специфические взаимодействия с ионами Ca^{2+} , что приводит к более выраженной адсорбции и заметным изменениям характеристик поверхности по сравнению с мембраной МК-40.

Важно подчеркнуть, что на форму ВАХ может влиять не только ЭК, но и генерация ионов H^+ , OH^- , если таковая имеет место на межфазной границе исследуемая мембрана/обедненный раствор в условиях концентрационной поляризации. Для оценки скорости генерации ионов H^+ , OH^- производился мониторинг изменений значений pH раствора, проходящего через камеру обессоливания электродиализной ячейки, что является дополнительным инструментом оценки поведения ИОМ в условиях наложения тока. Значение pH обессоливаемого раствора является результирующим показателем, определяемым скоростью поступления в КО протонов и ионов гидроксила, генерируемых, соответственно, у поверхностей анионообменной и катионообменной мембран, формирующих эту камеру. На вспомогательной АОМ МА-41, используемой в данном исследовании, скорость генерации ионов H^+ , OH^- значительно больше, чем на исследуемых КОМ, вследствие того, что ее фиксированные группы обладают более высокой каталитической активностью в отношении этой реакции [53, 54]. Поскольку во всех экспериментах использовалась одна и та же вспомогательная анионообменная мембрана, то по изменению pH (ΔpH) в КО можно судить о

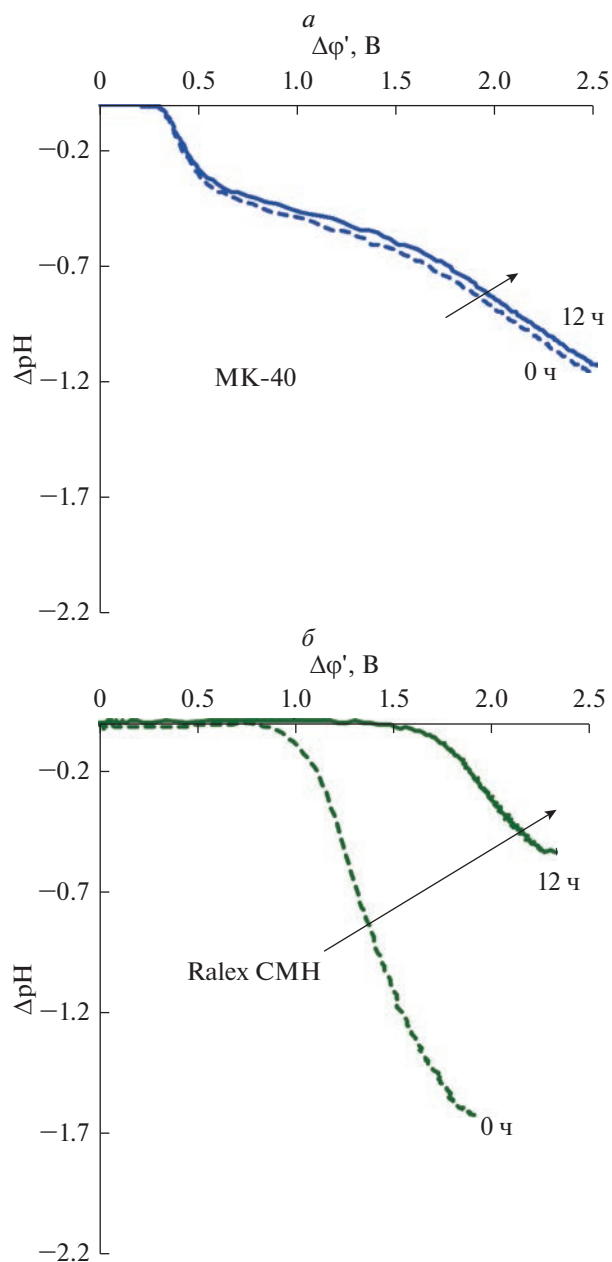


Рис. 3. Зависимости величины ΔpH на выходе из камеры обессоливания электродиализной ячейки от приведенного скачка потенциала для мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в 0.01 М растворе $CaCl_2$, полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

скорости генерации ионов H^+ , OH^- на исследуемых катионообменных мембранах: чем меньше подкисляется обессоленный раствор, тем интенсивнее генерация ионов у поверхности катионообменной мембраны.

Как было отмечено при анализе ВАХ, свойства поверхности мембраны МК-40 после 12 часов проработки под током в растворе $CaCl_2$ практиче-

ски не изменяются, что дополнительно подтверждается результатами определения ΔpH в КО (рис. 3а): различие в скорости генерации ионов H^+ , OH^- для исходной и проработанной мембраны пренебрежимо мало. Что касается мембраны Ralex CMH, специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности приводит к изменению ее свойств, что выражается в значительном увеличении скорости генерации ионов H^+ , OH^- : в случае проработанной мембраны обессоливаемый раствор подкисляется существенно меньше по сравнению с исходной (рис. 3б).

Скорость генерации ионов H^+ , OH^- у поверхности ИОМ взаимосвязана с интенсивностью электроконвекции. Взаимодействие между ЭК и генерацией ионов H^+ , OH^- обсуждалось в достаточно большом числе статей [55–61]. Для возникновения каждого из явлений необходимо появление обедненного раствора у поверхности мембраны, где формируется область пространственного заряда. Однако, электроконвекция и генерация ионов H^+ , OH^- при совместном существовании являются антагонистами [59]. Интенсивная ЭК способствует более высокой приповерхностной концентрации противоионов соли за счет их доставки из объема раствора, что снижает скорость генерации ионов H^+ и OH^- [60, 61]; ослабление ЭК, напротив, сопровождается увеличением скорости генерации ионов H^+ и OH^- . В то же время в ряде работ отмечается, что интенсивная генерация поставляет ионы H^+ (OH^-) в ОПЗ в качестве коионов, снижая объемный заряд в обедненном растворе, что приводит к уменьшению электроконвекции [56, 57].

Наблюдаемые для мембраны Ralex CMH изменения в форме ВАХ и зависимости ΔpH после проработки в растворе хлорида кальция в совокупности подтверждают снижение интенсивности ЭК и связанное с этим увеличение скорости генерации ионов H^+ и OH^- (рис. 2б, 3б), обусловленные адсорбцией ионов Ca^{2+} на ее поверхности.

Вольтамперные характеристики, полученные для исходных и проработанных под током в 0.01 М растворе $CaCl_2$ в течение 12 ч гомогенных мембран CJMC-5 и CMX, приведены на рис. 4. Для обеих мембран изменения формы ВАХ (наклон и длина плато предельного тока) в результате проработки более выражены в сравнении с гетерогенной мембраной Ralex CMH (табл. 1). Данный результат вполне ожидаем и легко объясним тем фактом, что в отличие от гетерогенных мембран, доля проводящей поверхности у гомогенных достигает 100%. Таким образом, на поверхности мембран CJMC-5 и CMX количество сульфогрупп, способных к специфическому взаимодействию с ионами Ca^{2+} , должно быть больше, чем в случае исследуемых гетерогенных мембран. В

свою очередь, изменение свойств и поведения в результате проработки для мембраны СМХ оказывается гораздо значительнее, чем для мембраны СЖМС-5. Этот факт обусловлен большой разницей в значениях обменной емкости этих мембран, составляющих для СМХ 1.61 ммоль/г_{наб} [51] и 0.57 ммоль/г_{наб} для СЖМС-5 [62]. С учетом плотности и толщины этих мембран [51, 62], на поверхности СМХ количество групп $-\text{SO}_3^-$ значительно больше по сравнению с СЖМС-5, следовательно, адсорбция ионов кальция происходит в большей степени.

Следует отметить, что для гомогенных мембран изменения свойств поверхности в результате проработки не приводят к заметному увеличению скорости генерации ионов H^+ и OH^- (согласно результатам измерения pH в камере обессоливания) в отличие от гетерогенной мембраны Ralex СМН. По-видимому, это может быть обусловлено электрической однородностью поверхности гомогенных мембран, вблизи которой не возникает зон с высокой локальной концентрационной поляризацией, имеющих место у проводящих участков поверхности гетерогенных мембран [37].

3.2. Исследование влияния адсорбции ионов кальция на поверхности мембран на их специфическую селективную проницаемость

В результате проведенных исследований было установлено, что мембрана СМХ характеризуется наибольшей способностью к специфической адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности среди всех исследованных гетерогенных и гомогенных сульфокатионитовых мембран. Адсорбция ионов кальция приводит к смене знака заряда поверхности мембраны СМХ, что подтверждается результатами определения дзета-потенциала поверхности, представленными в нашей предыдущей работе [31]: -28.3 ± 0.5 мВ для мембраны, уравновешенной с раствором NaCl, $+49.8 \pm 0.5$ мВ для мембраны, проработанной под током в течение 12 ч в растворе CaCl_2 . Формирование на поверхности мембраны СМХ тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп, за счет специфического взаимодействия частично дегидратированных ионов кальция с сульфогруппами должно приводить к электростатическому отталкиванию противоионов, которое в большей степени проявляется по отношению к многозарядным противоионам по сравнению с однозарядными (рис. 5). Таким образом, можно добиться того, что перенос многозарядных противоионов будет затруднен сильнее, чем однозарядных, что позволит повысить специфическую селективность мембраны к однозарядным ионам.

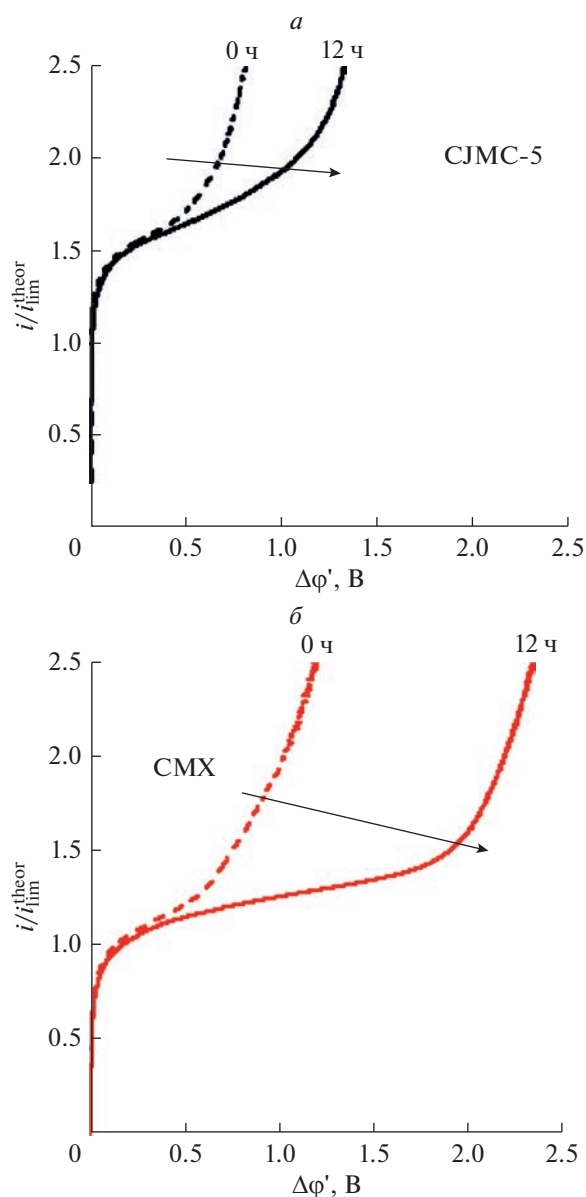


Рис. 4. Вольтамперные характеристики мембран СЖМС-5 (а) и СМХ (б) в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

Для оценки возможности повышения специфической селективности мембраны СМХ за счет тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на ее поверхности проведено сравнение потоков ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ через мембрану со значениями потоков для исходной мембраны при переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция (см. п. 2.4. Определение коэффициента специфической селективной проницаемости). Среднюю величину потоков определяли по изменению концентраций этих ионов в КК электродиализной ячейки (уравнение (1)), а затем использовали

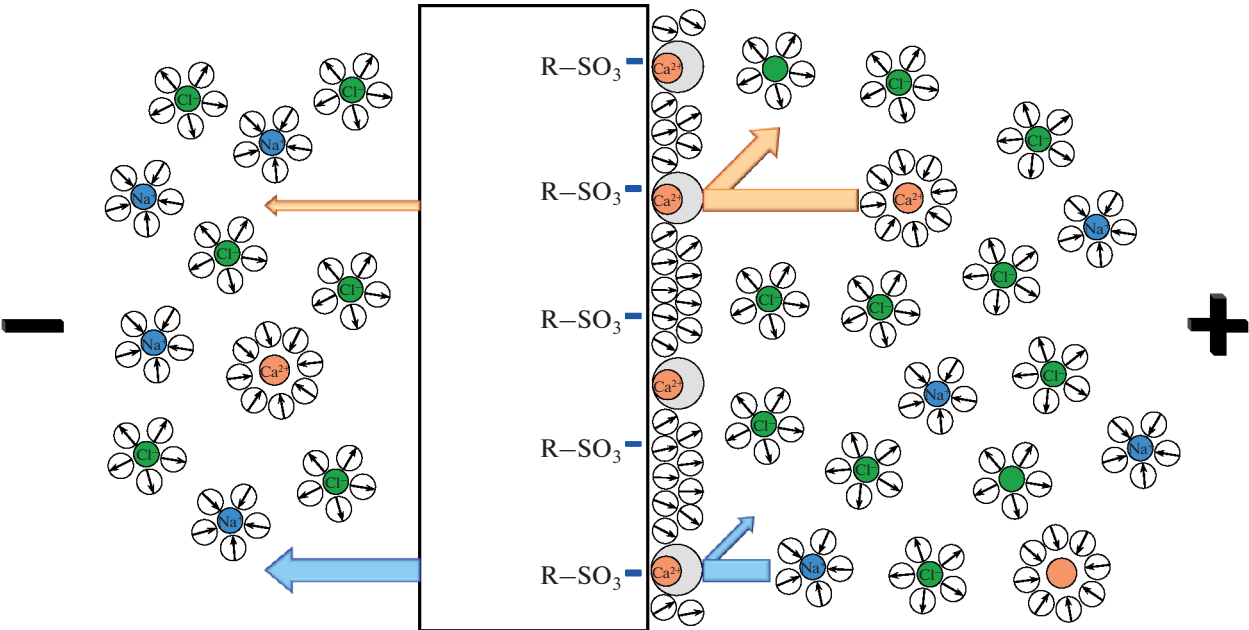


Рис. 5. Схема переноса ионов через сульфокатионитовую мембрану со специфически адсорбированными ионами кальция при электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

для расчета коэффициента специфической селективной проницаемости $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ (уравнение (2)). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Исходя из данных табл. 2, в условиях проведенных экспериментов коэффициент специфической селективной проницаемости исходной мембраны CMX принимает значение меньше единицы, что указывает на ее более выраженную селективность по отношению к двухзарядным ионам. Это вполне характерно для коммерческих мембран такого типа, поскольку одним из определяющих их селективность факторов являются силы электростатического притяжения между фиксированными группами и противоионами, которые больше в случае многозарядных противоионов [63]. За счет специфической адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны CMX, которая привела к формированию тонкого положительно заряженного слоя, удалось снизить поток через мембрану двухзарядных ионов кальция, тем самым повысить поток однозарядных ионов натрия (табл. 2). При этом коэффициент специфической селективной проницаемости вырос на

69% и достиг значения 1.64. Для сравнения, в работе [64] для мембраны CMX удалось поднять $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ на 111%, получив величину, сопоставимую с $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ для коммерческой мембраны CMS (Astom Corporation, Япония), которая позиционируется производителем как селективная по отношению к однозарядным противоионам. Этот результат был достигнут за счет нанесения на мембрану CMX LbL-покрытия, состоящего из 21 чередующегося слоя полиэлектролитов ПЭИ и ПСС, при этом уже после нанесения одного слоя ПЭИ коэффициент специфической селективной проницаемости мембраны возрастал на 70%. Однако, авторы отмечают, что использование ПЭИ в качестве модифицирующего слоя приводит к заметному усилению процесса генерации ионов H^+ и OH^- при достижении предельной плотности тока в силу высокой каталитической активности входящих в его состав аминогрупп. В нашем же случае наличие тонкого слоя специфически адсорбированных ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны CMX не влияет на скорость генерации ионов H^+ и OH^- при проведении переработки

Таблица 2. Значения потоков ионов Na^+/Ca^{2+} через мембрану и коэффициентов специфической селективной проницаемости

Мембрана		$j_{Na^+}, 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$j_{Ca^{2+}}, 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$P_{Na^+/Ca^{2+}}$
CMX	Исходная	9.30	3.95	0.97
	После проработки	10.79	2.77	1.64

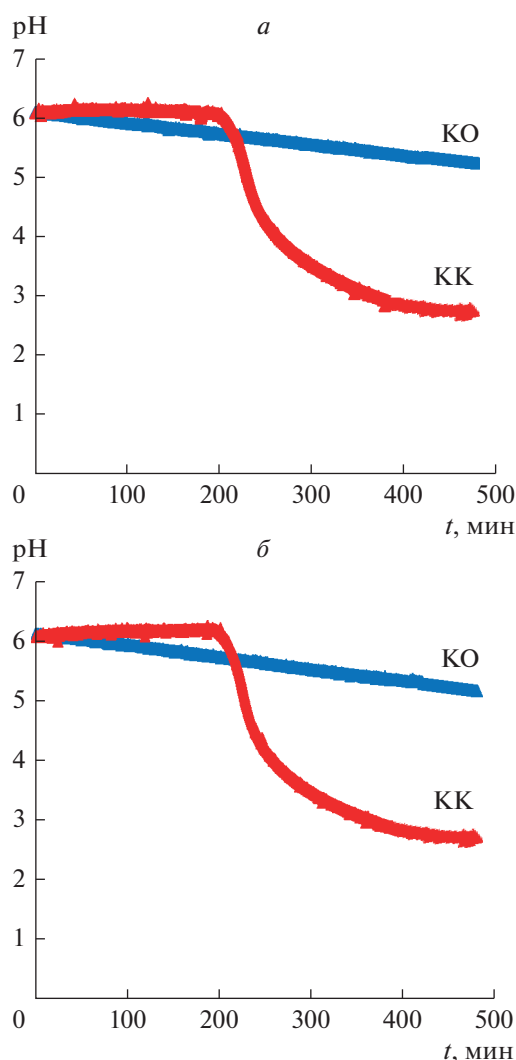


Рис. 6. Кинетические зависимости значений pH в КО и КК ячейки при проведении электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция с использованием исходной мембраны CMX (а) и мембраны CMX после проработки в 0.01 М растворе CaCl_2 в течение 12 ч (б).

смешанного раствора хлоридов натрия и кальция (рис. 6). Это, безусловно, является преимуществом, поскольку для селективного разделения генерация ионов H^+ и OH^- представляет собой, как правило, нежелательный процесс, так как может снижать его эффективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование способности гетерогенных (МК-40, Ralex CMH) и гомогенных (CMX, CJMC-5) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности при проработке электрическим током высокой напряженности. Показано, что в

наибольшей степени такую способность проявляет мембрана CMX, что обусловлено количеством групп $-\text{SO}_3^-$ на ее поверхности, способных к специфическим взаимодействиям с ионами Ca^{2+} . Адсорбция ионов кальция приводит к смене знака заряда поверхности мембраны CMX, причем его значение по абсолютной величине возрастает по сравнению с исходной мембраной.

Установлено, что формирование на поверхности мембраны CMX тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп, повышает специфическую селективность мембраны к переносу однозарядных ионов в процессе электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция: $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$ возрастает практически на 70%. При этом наличие такого слоя не приводит к усилению нежелательной генерации ионов H^+ и OH^- , которое возникает при использовании широко применяемых в качестве модификаторов полиэлектролитов с аминогруппами, обладающими высокой каталитической активностью по отношению к этой реакции.

Предлагаемый подход в перспективе может быть интегрирован в метод LbL: создание положительно заряженного слоя за счет специфических взаимодействий ионов Ca^{2+} с группами $-\text{SO}_3^-$ способно заменить этап нанесения органических полиэлектролитов с азотсодержащими группами, что помимо увеличения специфической селективности мембран к однозарядным ионам позволит повысить эффективность процессов с их использованием.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
2. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117544.
3. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // Chin. J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 11. P. 1606–1615.
4. Beshia A.T., Tsehaye M.T., Aili D., Zhang W., Tufa R.A. // Membranes. 2019. V. 10. № 1. P. 7.
5. Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 88. P. 191–201.
6. Tran A.T.K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 141. P. 38–47.

7. Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S. // Chem. Eng. J. 2017. V. 322. P. 224–233.
8. Guo Z.-Y., Ji Z.-Y., Chen Q.-B., Liu J., Zhao Y.-Y., Li F., Liu Z.-Y., Yuan J.-S. // J. Clean. Prod. 2018. V. 193. P. 338–350.
9. Sata T., Izuo R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. № 3. P. 209–224.
10. Kotoka F., Merino-Garcia I., Velizarov S. // Membranes. 2020. V. 10. № 8. P. 160.
11. Femmer R., Mani A., Wessling M. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 11583.
12. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong, J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.
13. Цыгурина К.А., Кириченко Е.В., Кириченко К.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 15–28. [Tsygurina K.A., Kirichenko E.V., Kirichenko K.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. № 1. P. 11–22.]
14. Mulyati S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2013. V. 431. P. 113–120.
15. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavlsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
16. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 301–310.
17. White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6620–6628.
18. Merino-Garcia I., Kotoka F., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Velizarov S. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 134.
19. Zhao Y., Li Y., Yuan S., Zhu J., Houtmeyers S., Li J., Dewil R., Gao C., Van der Bruggen B. J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6348–6356.
20. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 227.
21. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2014. V. 455. P. 254–270.
22. Lambert J., Avila-Rodriguez M., Durand G., Rakib M. // J. Memb. Sci. 2006. V. 280. № 1–2. P. 219–225.
23. Pan J., Ding J., Tan R., Chen G., Zhao Y., Gao C., Van der Bruggen B., Shen J. // J. Memb. Sci. 2017. V. 539. P. 263–272.
24. Zhao Y., Tang K., Liu H., Van der Bruggen B., Sotto Díaz A., Shen J., Gao C. // J. Memb. Sci. 2016. V. 520. P. 262–271.
25. Khoiruddin Ariono D., Subagjo Wenten I.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 48. P. 45540.
26. Zhao Y., Tang K., Ruan H., Xue L., Van der Bruggen B., Gao C., Shen J. // J. Memb. Sci. 2017. V. 536. P. 167–175.
27. Zhao Y., Zhu J., Ding J., Van der Bruggen B., Shen J., Gao C. // J. Memb. Sci. 2018. V. 548. P. 81–90.
28. Zhao Y., Gao C., Van der Bruggen B. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 2264–2274.
29. Golubenko D.V., Yaroslavlsev A.B. // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. P. 119466.
30. Golubenko D., Yaroslavlsev A. // J. Membr. Sci. 2020. V. 612. P. 118408.
31. Titorova V.D., Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2022. V. 644. P. 120149.
32. Nie X.-Y., Sun S.-Y., Sun Z., Song X., Yu J.-G. // Desalination. 2017. V. 403. P. 128–135.
33. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3–28.
34. Newman J.S. Electrochemical systems. N.J.: Prentice Hall, 1973. 432 p.
35. Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G. // Appl. Sci. 2018. V. 9. № 1. P. 25.
36. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.
37. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
38. Nebavskaya K.A., Sarapulova V.V., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Pismenskaya N.D., Sistat P., Cretin M., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2017. V. 523. P. 36–44.
39. Гиль В.В., Порожный М.В., Рыбалкина О.А., Саббатовский К.Г., Письменская Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 371–381. [Gil V.V., Porozhnyy M.V., Rybalkina O.A., Sabbatovskiy K.G., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 334–343.]
40. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 114502.
41. Mishchuk N.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. № 1–2. P. 16–39.
42. Левич В.Г. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 869–872.
43. Dukhin S.S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 35. P. 173–196.
44. Mishchuk N.A. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 1998. V. 140. № 1–3. P. 75–89.
45. Roghmans F., Evdochenko E., Stockmeier F., Schneider S., Smailji A., Tiwari R., Mikosch A., Karatay E., Kühne A., Walther A., Mani A., Wessling M. // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 6. P. 1801309.
46. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266–1289. [Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. 53, 1122–1144.]
47. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238–2251.
48. Rubinstein I., Zaltzman B. // Math. Models Methods Appl. Sci. 2001. V. 11. № 2. P. 263–300.
49. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Том 16. № 3. С. 257–261.
50. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. // Membranes. 2022. V. 12. № 8. P. 765.
51. Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V. // Membranes. 2019. V. 9. № 7. P. 84.
52. Güler E., Elizen R., Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 266–276.
53. Simons R. // Nature. 1979. V. 280. P. 824–826.

54. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403–1414. [Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // Russian Chemical Reviews. 1988. V. 57. № 8. P. 801–808.]
55. Belloň T., Polezhaev P., Vobecká L., Svoboda M., Slouka Z. // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 607–618.
56. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. P. 221–229.
57. Zabolotskiy V.I., But A.Y., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Melnikov S.S. // J. Membr. Sci. 2017. V. 526. P. 60–72.
58. Belloň T., Slouka Z. // J. Membr. Sci. 2020. V. 610. P. 118291.
59. Porozhnyy M.V., Shkirskaia S.A., Butylskii D.Y., Dotsenko V.V., Safronova E.Y., Yaroslavl'tsev A.B., Deabate S., Huguet P., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137689.
60. Gil V., Porozhnyy M., Rybalkina O., Butylskii D., Pismenskaya N. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 125.
61. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412–423.
62. Sarapulova V., Pismenskaya N., Butylskii D., Titorova V., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. // Membranes. 2020. V. 10. № 8. P. 165.
63. Chapotot A., Pourcelly G., Gavach C. // J. Membr. Sci. 1994. V. 96. P. 167–181.
64. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.

Study of the Specific Adsorption of Calcium Ions on the Surface of Heterogeneous and Homogeneous Cation-Exchange Membranes to Increase Their Selectivity towards Singly Charged Ions

V. V. Gil^{1,*}, V. D. Ruleva¹, M. V. Porozhnyy¹, and M. V. Sharafan¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: violetta_gil@mail.ru

Ion-exchange membranes with high specific selectivity towards singly charged ions are in demand in various industries. One of the ways to increase the specific selectivity can be formation of a thin layer on the membrane surface with a charge opposite to the charge of its fixed groups. The possibility of forming such a layer due to the specific interaction of calcium ions with the sulfonate groups of the membrane during treatment with a high-intensity electric current in a CaCl₂ solution is studied. The ability of heterogeneous (MK-40, Ralex CMH) and homogeneous (CMX, CJMC-5) sulfocationite membranes for specific adsorption of calcium ions on their surface is investigated. It is shown that the CMX membrane exhibits this ability to the greatest extent, which is due to the higher density of –SO₃[–] groups on its surface compared to other studied membranes. It is found that the formation of a thin positively charged layer on the surface of the CMX membrane increases the permselectivity coefficient of the membrane, $P_{Na^+/Ca^{2+}}$, by 69%. At the same time, the presence of such a layer does not lead to an increase in undesirable water splitting, which occurs when applying widely used as modifiers polyelectrolytes with amino groups.

Keywords: electrodialysis, sulfonated ion-exchange membrane, specific adsorption of calcium ions, specific permselectivity, selective transfer of singly charged ions

УДК 542.06

МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН НАФИОН ПОЛИКАТИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И СОЛИ

© 2023 г. Ю. А. Захарова^а, *, В. Г. Сергеев^а, **

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119899 Россия

*e-mail: zakh@belozersky.msu.ru

**e-mail: sergeyevvg@belozersky.msu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Значительное повышение ионной селективности было показано для мембран Нафион, модифицированных подиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) в присутствии низших алифатических спиртов и NaCl. Установлено, что введение соли в спирт-содержащие модифицирующие растворы приводит не только к снижению диффузионной проницаемости мембран в отношении ионов ванадила, P , но и к одновременному росту протонной проводимости, σ , примерно в два–три раза по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие соли. В результате ионная селективность модифицированных мембран, рассчитанная как отношение σ/P , возрастает примерно на 4 порядка по сравнению с исходной мембраной Нафион 112. Обсуждается возможный механизм повышения ионной селективности мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водно-спиртовых растворах в присутствии соли.

Ключевые слова: Нафион, мембрана, изопропиловый спирт, ПДАДМАХ, диффузионная проницаемость, протонная проводимость, ионная селективность

DOI: 10.31857/S2218117223030094, **EDN:** ETRQJI

ВВЕДЕНИЕ

Протон-проводящие мембраны на основе перфторсульфоновых кислот (ПФСК), такие как Nafion[®], широко используются в самых разных областях — от очистки воды и создания сенсоров до топливных элементов и проточных редокс батарей — благодаря их высокой протонной проводимости, хорошим механическим свойствам и химической стойкости [1–3]. Однако, помимо высокой стоимости, мембраны на основе ПФСК обладают одним существенным недостатком, ограничивающим их широкое применение, а именно достаточно низкой ионной селективностью, притом что ионная селективность является фактором, в значительной степени определяющим эффективность их практического использования. Крайне важным при этом является не только рост ионной селективности сам по себе, но и одновременное сохранение или увеличение протонной проводимости мембран [2].

Несмотря на то, что существует несколько моделей строения мембраны Нафион [4–6], в настоящее время можно считать общепризнанным, что перфторированные основные цепи сегрегируют и образуют кристаллические области мембран, а транспортные свойства мембран обеспечивают гидрофильные каналы, в которых сконцентрированы сульфо-группы. Принимая во внимание, что трансмембранный транспорт всех ионов осуществ-

ляется через одни и те же гидрофильные каналы, повышение ионной селективности мембран при максимальном сохранении протонной проводимости представляет собой серьезную дилемму [7–9].

Различные подходы для повышения ионной селективности протон-проводящих мембран подробно проанализированы в ряде обзорных статей, сконцентрированных на разработке новых композитных материалов, дизайне полимерных матриц, создании композитных, гибридных и смешанных мембран [2, 10, 11], поверхностной модификации [11, 12], способах получения мембран [2, 12, 13], изучении и максимальном использовании взаимосвязей структуры и свойств [3].

Большинство исследований, направленных на одновременное повышение ионной селективности и сохранение протонной проводимости, базируются на двух основных принципах:

а) высокая протонная проводимость может быть достигнута за счет высокой плотности переносчиков протонов, таких как анионные группы, например, сульфо- и сульфоновые группы [13, 14], и группы, способные к протонированию и образованию водородных связей [3, 15, 16];

б) подавление транспорта катионов, отличных от протонов, может быть достигнуто либо за счет создания электростатического барьера на пути катионов, либо за счет разделения по размерам, в частности, за счет уменьшения размера транс-

портных каналов, либо за счет применения обоих этих подходов [3, 16]. Введение катионных фрагментов любой химической природы в мембрану или на ее поверхность приводит к снижению трансмембранного переноса катионов и повышению ионной селективности мембран за счет электростатического отталкивания (эффекта Доннана) [3, 13]. Уменьшение размеров пор (каналов) эффективно предотвращает транспорт катионов через мембрану [2, 7, 11, 17].

Среди различных методов модификации мембран полиэлектролитами самым изученным является метод послойного нанесения, так называемый LbL (layer-by-layer) метод, который позволяет контролировать состав, толщину и структуру слоя, наносимого на поверхность мембраны [11, 13, 16]. Согласно одному из вариантов этого метода мембрану, на которую наносят покрытие, поочередно выдерживают в растворах противоположно заряженных полиэлектролитов [11]. ПДАДМАХ является одним из распространенных поликатионов, используемых для нанесения покрытий методом LbL благодаря своей доступности, высокой химической стойкости и возможности использовать эффект Доннана для уменьшения транспорта катионов. Обычно ПДАДМАХ используют в комбинации с полианионами, такими как полистиролсульфонат [18–20]. Как правило, полиэлектролитные мультислои, нанесенные методом LbL, незначительно, в 2–10 раз, повышают ионную селективность мембран [18].

Хорошо известно, что в водных растворах низших алифатических спиртов мембраны Нафион набухают вследствие проникновения спиртов в ионные и неионные области перфорированных мембран [6, 21, 22], при этом максимум набухания наблюдается при ~70 мас. % этанола [21] и 40–50 мас. % изопропилового спирта (ИПС) [6, 22]. Известно также, что набухание мембран в водном ИПС способствует проникновению модифицирующих агентов в гидрофильные каналы мембраны [22, 23].

В данной работе мы продолжили изучение мембран Нафион, модифицированных ПДАДМАХ в

условиях, способствующих набуханию мембраны, а именно, в присутствии низших алифатических спиртов. Особое внимание уделено изучению влияния NaCl в составе модифицирующих растворов на ионную селективность мембран, которую характеризовали по отношению протонной проводимости к проницаемости мембран для ионов ванадила, выбранных в качестве удобной модели для изучения ионной селективности мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембрану Нафион 112 (Sigma-Aldrich, США, эквивалентная масса 1100 г моль⁻¹, толщина 51 мкм) предварительно кондиционировали последовательным кипячением мембраны в дистиллированной воде (1 ч), водном растворе 3% H₂O₂ (1.5 ч), дистиллированной воде (1 ч), 0.5 М H₂SO₄ (1.5 ч) и дистиллированной воде (1 ч). Кондиционированную мембрану хранили в дистиллированной воде до использования.

Ванадил сульфат (VOSO₄ 4.5H₂O, abcr, Германия), сульфат магния (MgSO₄ 7H₂O, ХимМед, Россия, х. ч.), концентрированную серную кислоту (ХимМед, Россия, х. ч.), концентрированную фосфорную кислоту (ХимМед, Россия, х. ч.), хлорид натрия (РеаХим, Россия, ос. ч.), динатриевую соль 4-(2-пиридилазорезорцинола) (ПАР, ДИА-М, Россия), кумасси бриллиантовый голубой G250 (CBV, Fluka), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), поставляемый в виде 46–50% водного раствора, M_w = 157000 по данным лазерного светорассеяния, и додецилсульфат натрия (ДДС, Serva) использовали без дополнительной очистки. Изопропиловый спирт (ИПС, ХимМед, Россия, х. ч.), метанол (ХимМед, Россия, х. ч.) и этанол (Феррейн, Россия) перед использованием перегоняли. Во всех экспериментах использовали дистиллированную воду. Структурные формулы ПДАДМАХ, ПАР и CBV приведены на Схеме 1.

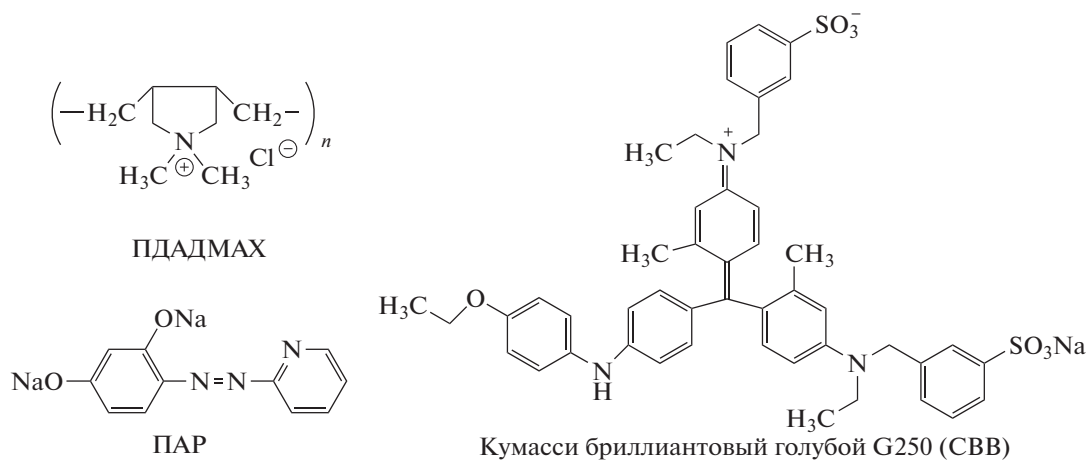


Схема 1. Структурные формулы ПДАДМАХ, ПАР и CBV.

Модификация мембраны Нафион

Предварительно взвешенные образцы сухой или набухшей в воде мембраны Нафион помещали в растворы, содержащие ПДАДМАХ (от 8×10^{-5} до 1.5×10^{-2} М, как правило, [ПДАДМАХ] = 15 мМ), ИПС (0–35 мас. %), или метанол (90 мас. %), или этанол (60 мас. %), воду и хлорид натрия (от 0 до 2.5%). Далее растворы, использованные для модификации мембран Нафион 112, будем называть модифицирующими растворами.

Мембраны инкубировали в модифицирующих растворах в течение от 1 ч до 8 дней (как правило, 24 ч), после чего тщательно отмывали от спирта, соли и полимера дистиллированной водой и хранили в 2.5 М H_2SO_4 до исследований.

Конечную концентрацию ИПС (мас. %) в растворе, использованном для модификации мембран, рассчитывали по формуле:

$$c_{\text{ИПС}} = \frac{m_{\text{ИПС}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{ИПС}} + m_{\text{ПДАДМАХ}}} \times 100\%,$$

где $m_{\text{ИПС}}$ — масса введенного ИПС, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса воды, $m_{\text{ПДАДМАХ}}$ — масса раствора ПДАДМАХ известной концентрации. Концентрации других спиртов рассчитывали аналогично.

Заметим, что при максимальной степени набухания мембраны, наблюдающейся в 40–50 мас. % ИПС, мембрана теряет свои механические свойства. Поэтому наши исследования были ограничены 35% раствором ИПС. Концентрации метанола и этанола в модифицирующих растворах выбирали таким образом, чтобы степень набухания мембраны была сравнима со степенью набухания Нафион 112 в растворах ИПС (20 и 25 мас. %).

Концентрацию ПДАДМАХ в растворе определяли с помощью турбидиметрического титрования додецилсульфатом натрия (ДДС), фиксируя мутность растворов. Метод основан на формировании нерастворимых эквимольных комплексов ПДАДМАХ-ДДС [24, 25]. Проведенные нами контрольные эксперименты, показали что метод позволяет определять концентрацию ПДАДМАХ 1 мМ с точностью до 5% не только в водных, но и водно-спиртовых растворах (10% ИПС, 0.6% NaCl), что позволило использовать данный подход для определения концентрации ПДАДМАХ в модифицирующих растворах до и после проведения модификации. Концентрацию ПДАДМАХ выражали в осново-молях на литр (М), для расчетов использовали плотности водных растворов ИПС, рассчитанные из данных, приведенных в работе [26]. Соотношение компонентов при модификации, Z , рассчитывали в виде мольного отношения количества звеньев ПДАДМАХ, $N_{\text{ПДАДМАХ}}$, к об-

щему количеству сульфогрупп в образце мембраны, $N_{\text{SO}_3^-}$: $Z = \frac{N_{\text{ПДАДМАХ}}}{N_{\text{SO}_3^-}}$, где $N_{\text{SO}_3^-}$ рассчитывали исходя из массы сухой мембраны и эквивалентной массы Нафион 112 (1100 г моль $^{-1}$).

Исследование мембран

Определение степени набухания

Степень набухания мембран определяли гравиметрическим методом [11]. Для этого мембрану высушивали до постоянной массы в вакуумном шкафу при температуре 40°C, взвешивали и выдерживали в соответствующем растворителе, содержащем определенные количества спирта и соли, в течение 24 ч, растворитель аккуратно удаляли с поверхности мембраны салфеткой и мембрану тут же снова взвешивали. Измерения проводили, как минимум, трижды, результаты усредняли. Степень набухания (α) выражали в виде массы растворителя в набухшей мембране, приходящуюся на грамм сухой мембраны.

Определение ионообменной емкости мембраны

Мембрану тщательно промывали водой, высушивали до постоянной массы, взвешивали и погружали в водный раствор 2 М NaCl на 5 дней. Концентрацию протонов в растворе определяли потенциометрическим титрованием 0.05 М NaOH. Ионообменную емкость выражали в виде количества высвободившихся протонов на 1 грамм сухой мембраны.

Измерение диффузионной проницаемости мембран по отношению к ионам ванадила (VO^{2+})

Проницаемость мембран по отношению к ионам ванадила (VO^{2+}) использовали в качестве доступного и хорошо известного способа оценки ионной селективности мембран [11]. Для измерений использовали ячейку, состоящую из двух полу-ячеек, разделенных исследуемой мембраной [18], с рабочей площадью 0.785 см 2 . Полуячейки заполняли 1 М VOSO_4 в 2.5 М H_2SO_4 и 1 М MgSO_4 в 2.5 М H_2SO_4 , соответственно. Концентрацию ионов ванадила в полуячейке, первоначально содержащей только раствор сульфата магния, определяли в форме эквимольного комплекса с ПАР, т.к. его высокий коэффициент экстинкции ($\epsilon_M = 35700$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ при 540 нм и pH 6.2–6.5) позволяет измерить достаточно низкие концентрации ионов ванадила вплоть до 3×10^{-6} М [27].

Диффузионную проницаемость мембран по отношению к ионам VO^{2+} (P , см 2 мин $^{-1}$) рассчитывали, используя уравнение диффузии [11], упрощенное для псевдо-стационарных условий,

когда $c(t) \ll c_0$ и c_0 остается практически неизменным [28]:

$$P = \frac{VLc(t)}{Stc_0},$$

где V — объем растворов в полуячейках (0.8 мл); c_0 — исходная концентрация VO_2^+ (1 М); $c(t)$ — концентрация VO_2^+ в полуячейке с сульфатом магния в момент времени (t); L и S — толщина и площадь рабочей поверхности мембраны соответственно. Ошибка измерения диффузионной проницаемости не превышала 10% от измеряемой величины.

Измерение протонной проводимости и ионной селективности

Протонную проводимость в поперечном направлении мембраны измеряли 4-х точечным методом с помощью импедансной спектроскопии, используя тefлоновую ячейку, снабженную четырьмя платиновыми электродами [28]. Измерения импеданса проводили в потенциостатическом режиме в диапазоне частот от 10 kHz до 10 Hz на приборе Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 302 (Нидерланды). Амплитуда напряжения составляла 10 мВ. Обе полуячейки заполняли 2.5 М водным раствором серной кислоты. Сопротивление мембраны определяли по разности сопротивлений ячейки с мембраной и без нее. Протонную проводимость (σ , См см⁻¹) рассчитывали по уравнению:

$$\sigma = \frac{L}{RS},$$

где R — сопротивление мембраны, определенное из кривой импеданса (Ом), L — толщина мембраны (см), S — площадь рабочей поверхности мембраны (см²). Ошибка измерения протонной проводимости не превышала 5% от измеряемой величин.

Ионную селективность определяли как отношение протонной проводимости к диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила, т.е. как отношение σ/P , См мин см⁻³ [11].

Окрашивание мембран реагентом Бредфорд

Реагент Бредфорд готовили по стандартной методике: 5 мг красителя кумасси бриллиантового голубого G250 (СВВ) растворяли в 2.5 мл 95% этанола, добавляли 5 мл концентрированной фосфорной кислоты и доводили полученный раствор до 50 мл дистиллированной водой [29].

Мембраны инкубировали в растворе реагента Бредфорд в течение 1.5, 30 мин и 24 ч. Фотографии и спектры поглощения мембран регистрировали немедленно после окрашивания.

Приборы

Регистрацию спектров в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda EZ 201 UV/VIS (США).

Потенциометрические измерения проводили с помощью pH-метра Mettler Delta 350 pH-meter (Швейцария), снабженного микро pH комбинированным электродом (Sigma-Aldrich).

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Nicolet iS59 FR-IR spectrometer (Thermo Scientific Intertech).

Все исследования проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава модифицирующего раствора на свойства полученных мембран

В работе [23] мы впервые показали, что модификация мембраны Нафион поликатионом ПДАДМАХ в водно-спиртовых растворах, содержащих до 35% ИПС, позволяет повысить ионную селективность мембран более чем на 2 порядка. Тот факт, что снижение проницаемости по отношению к ионам ванадила наблюдалось с ростом содержания ИПС в модифицирующем растворе и коррелировало с ростом степени набухания мембраны, α (см. табл. 1) дало основание предположить, что основным фактором, влияющим на свойства модифицированных мембран, является именно степень набухания мембраны в процессе ее модификации [23].

В табл. 1 приведены данные по транспортным свойствам мембран Нафион, модифицированных поликатионом в одних и тех же условиях (15 мМ ПДАДМАХ, 24 ч инкубации), но в присутствии разных спиртов — метанола, этанола и ИПС. Очевидно, что свойства мембран, модифицированных при одном и том же значении α , существенно различаются. Например, при $\alpha = 1$ проницаемость для ионов ванадила для мембран, модифицированных в водных растворах метанола и ИПС, различается на порядок. Возникает естественный вопрос: насколько важной для свойств модифицированных мембран является именно степень их набухания в процессе модификации. Сделать однозначный вывод на основании данных, приведенных в табл. 1, невозможно, так как введение разных спиртов в водные растворы приводит к различным изменениям диэлектрической проницаемости (табл. 1), влияющей на электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов и размер полимерного клубка ПДАДМАХ. Кроме того, спирты с различной длиной алкильного фрагмента по-разному сорбируются мембраной Нафион [21, 30, 31], что при одинаковой макроскопической степени на-

Таблица 1. Влияние состава растворителя на степень набухания (α) исходной мембраны Нафион 112, диэлектрическую проницаемость растворителя (ϵ) и свойства ПДАДМАХ-модифицированных мембран

Условия модификации*			Свойства модифицированных мембран		
растворитель (содержание спирта в модифицирующем растворе)	α	ϵ	P , см ² мин ⁻¹	σ , См см ⁻¹	σ/P , См мин см ⁻³
Метанол, 90 мас. %	1.0	38 [32]	1×10^{-7}	0.015	1.5×10^5
Этанол, 60 мас. %	1.4	42.5 [32]; 44.6 [33]	2×10^{-9}	0.010	5×10^6
ИПС, 10 мас. %	0.48	69.5 [32];	2×10^{-6}	0.05	2.1×10^4
ИПС, 15 мас. %	0.72	64.5 [32]; 68 [34].	4×10^{-7}	0.04	1×10^5
ИПС, 20 мас. %	1.0	61 [32]; ≈ 62 [34]	1×10^{-8}	0.030	3×10^6
ИПС, 25 мас. %	1.5	57 [32]; ≈ 60 [34];	6×10^{-9}	0.025	4×10^6

* Модификацию проводили в течение 24 ч, [ПДАДМАХ] = 15 мМ.

бухания мембраны может по-разному влиять на размер транспортных каналов.

Известно, что степень набухания мембраны можно менять и без изменения длины алифатического фрагмента спирта. Например, было показано, что введение низкомолекулярной соли, NaCl, в водные растворы метанола приводит к снижению степени набухания мембран Нафион [35]. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, введение NaCl в водные растворы ИПС также приводит к существенному снижению α . В работе [23] мы показали, что чем больше концентрация ИПС в модифицирующем растворе, тем выше степень набухания мембраны в процессе ее модификации и тем ниже диффузионная проницаемость и выше ионная селективность, (см. табл. 1). Следовательно, если свойства модифицированных мембран определяются только степенью их

набухания в процессе модификации, то проведение модификации в водном растворе одного и того же спирта, ИПС, но при меньших степенях набухания (т.е. в присутствии NaCl) должно привести к повышению диффузионной проницаемости и снижению ионной селективности модифицированных мембран.

Однако, вопреки ожиданиям, эффект оказался обратным. На рис. 2а, 2б приведены зависимости диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила и протонной проводимости ПДАДМАХ-модифицированных мембран от концентрации соли в ИПС-содержащих модифицирующих растворах. Видно, что введение NaCl не только способствует дальнейшему уменьшению проницаемости мембран (рис. 2а), но и одновременно (!) вызывает двух- трехкратный рост протонной проводимости модифицированных мембран (рис. 2б). Как видно из рис. 2б, при концентрации NaCl выше 1.5% протонная проводимость модифицированных мембран достигает постоянного значения ~ 30 мСм см⁻¹ независимо от исходной концентрации ИПС в модифицирующих растворах.

Таким образом, введение низкомолекулярной соли в ИПС-содержащие модифицирующие растворы позволяет дополнительно повысить ионную селективность модифицированных мембран Нафион еще на порядок по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие NaCl (рис. 3).

Для сравнения на рис. 2а, 2б кривые 1 приведены также соответствующие зависимости для мембран, модифицированных в водных растворах в отсутствие ИПС. Очевидно, что введение соли в водные растворы на стадии модификации оказывает несущественное влияние на проницаемость и протонную проводимость модифицированных мембран.

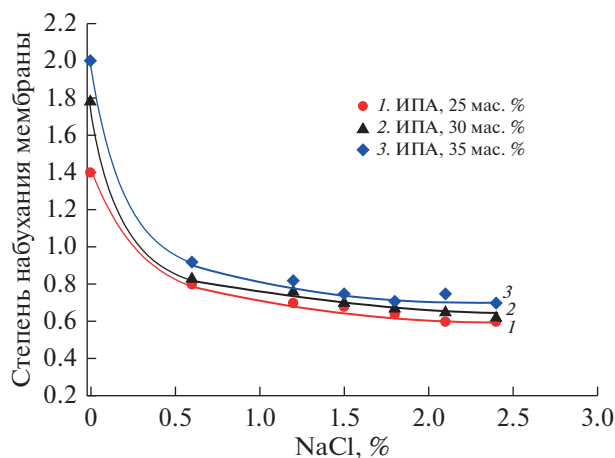


Рис. 1. Влияние концентрации NaCl в водных растворах ИПС на степень набухания мембран Нафион 112 (г растворителя/г сухой мембраны): 25 мас. % ИПС (1); 30 мас. % ИПС (2); 35 мас. % ИПС (3).

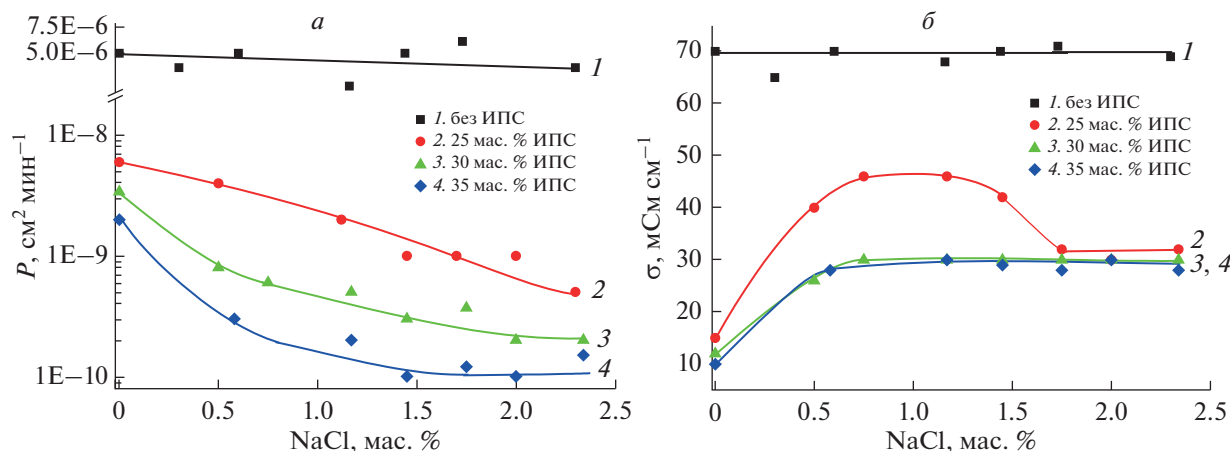


Рис. 2. Влияние концентрации соли в модифицирующих водно-спиртовых растворах: (а) на диффузионную проницаемость по отношению к ионам ванадила, P ; и (б) протонную проводимость, σ , ПДАДМАХ-модифицированных мембран Нафион; концентрация ИПС в модифицирующих растворах составляла 0% (1); 25 мас. % (2); 30 мас. % (3); 35 мас. % (4); $[\text{ПДАДМАХ}]_0 = 15 \text{ мМ}$, время инкубации 24 ч.

Полученные данные означают, что набухание мембран в процессе модификации, вызванное введением ИПС, является важным, но не единственным фактором, влияющим на свойства полученных модифицированных мембран и вызывающим заметное увеличение их ионной селективности.

В то же время достаточно предсказуемые результаты получены при изучении влияния длительности модификации, а также соотношения компонентов и концентрации ПДАДМАХ в модифицирующих растворах на свойства модифицированных мембран. Типичные зависимости приведены на рис. 4а и 4б соответственно. Заметим, что протонная проводимость полученных мембран во всех случаях составляла $\sim 20\text{--}30 \text{ мСм см}^{-1}$. Обращает на себя внимание тот факт, что снижение проницаемости по отношению к ионам ванадила на три порядка с 6×10^{-6} до $5 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$ наблюдается при низких концентрациях ПДАДМАХ в модифицирующих растворах, соответствующих соотношению компонентов $[\text{ПДАДМАХ}]/[\text{SO}_3^-] = 0.01$ (рис. 4б). Это означает, что даже при количественном связывании поликатиона с мембраной максимально лишь одна сотая всех сульфогрупп Нафион связана с ПДАДМАХ, и этого оказывается достаточно для уменьшения диффузионной проницаемости по отношению к ионам ванадила на 3 порядка. Полученные данные являются косвенным свидетельством низких степеней модификации мембраны Нафион поликатионом и, в то же время, указывают на высокую эффективность такой модификации.

К сожалению, традиционные физико-химические методы, обычно используемые для определения степени модификации мембран или, по

крайней мере, для подтверждения модификации, в нашем случае не дали результатов. Так, ИК-спектры мембран до и после модификации оказались идентичными, независимо от их свойств, т.е. значений P и σ . Как видно из рис. 5, на спектрах модифицированных мембран отсутствуют полосы, характерные для ПДАДМАХ ($\sim 3340\text{--}3360$, 1635 , 1474 см^{-1} [36]), а все полосы, характерные для мембран Нафион (1204 , 1148 , 1058 , 983 и 978 см^{-1} [37]) регистрируются без сдвигов. Ионообменная емкость мембран также не изменилась и находилась в диапазоне $0.86\text{--}0.94 \text{ мМ г}^{-1}$, как до, так и после модификации, независимо от условий модификации и свойств полученных мембран, т.е. в пределах ошибки эксперимента. Титрование мо-

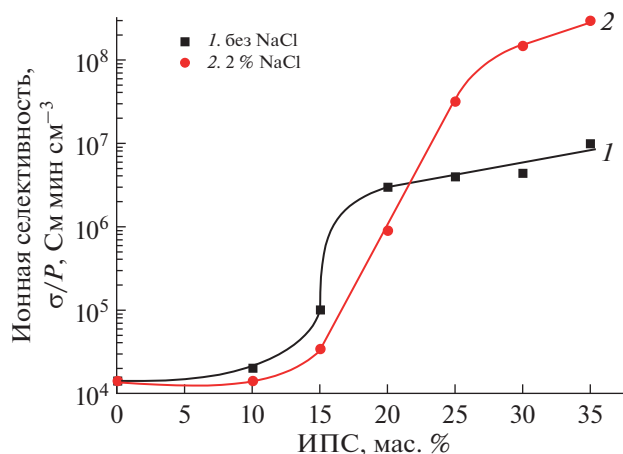


Рис. 3. Зависимость ионной селективности ПДАДМАХ-модифицированных мембран от концентрации ИПС в модифицирующих растворах: без NaCl (1), 2% NaCl (2).

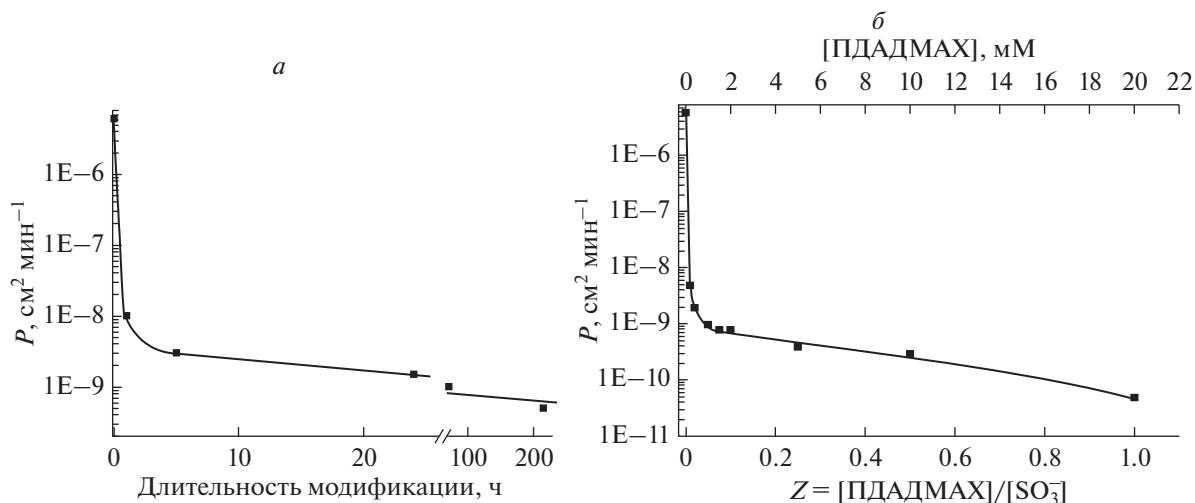


Рис. 4. Влияние условий модификации на проницаемость модифицированных мембран для ионов ванадила. Условия модификации: 25% ИПС, 2 мас. % NaCl, $[\text{ПДАДМАХ}]_0 = 5 \text{ мМ}$ (а) и 30 мас. % ИПС, 2% NaCl, 8 дней (б).

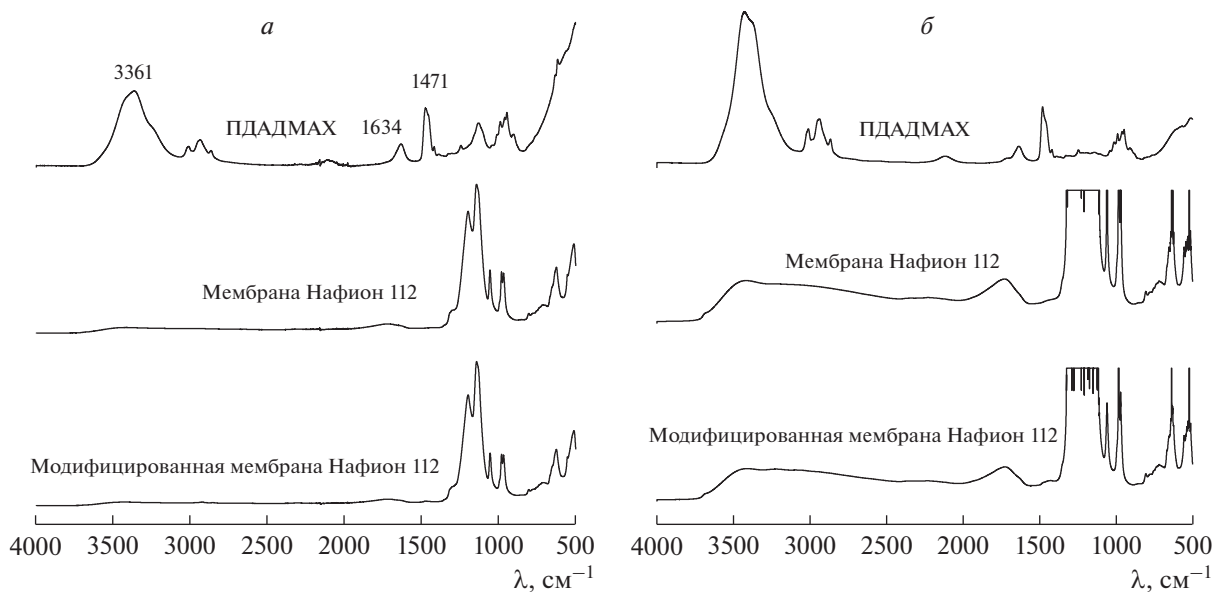


Рис. 5. ИК-Фурье спектры ПДАДМАХ (пленка получена из раствора в метаноле), исходной мембраны Нафийон 112 и модифицированной ПДАДМАХ мембраны Нафийон, зарегистрированные в режиме отражения (а) и на просвет (б).

дифицирующих растворов додецилсульфатом натрия также показало, что изменение концентрации полимера в растворе после модификации находится ниже пределов обнаружения данным методом.

Очень важным представляется также тот факт, что в отличие от нестабильных мембран, модифицированных по поверхности с использованием послойного нанесения противоположно заряженных полиэлектролитов [38], мембраны, модифицированные в присутствии спиртов, устойчи-

вы в растворах концентрированных солей и кислоты. Так, мембраны не теряли своих свойств при хранении в растворе $1 \text{ М } \text{VOSO}_4$ в $2.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ в течение месяца или в $2.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ в течение года. Заметим также, что предварительное выдерживание мембран в воде, водном растворе ИПС, а также предварительное высушивание мембран не оказывало сколь-нибудь заметного влияния на свойства мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водных растворах ИПС в течение 24 ч.

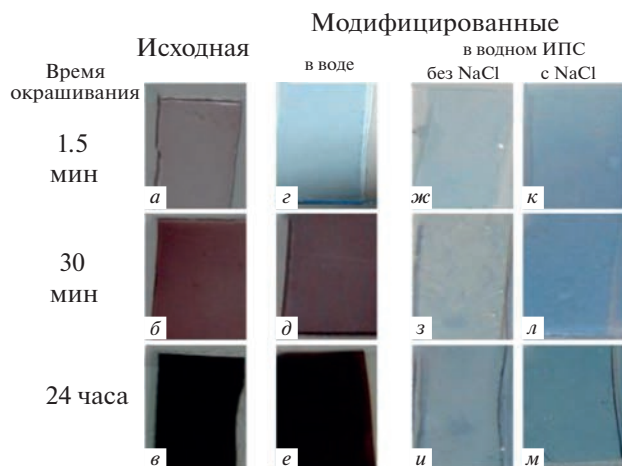


Рис. 6. Типичные фотографии исходной мембраны Нафийон (а–в), а также мембран, модифицированных в водных растворах (з–е), в водно-спиртовых растворах без соли (ж–и) и в присутствии NaCl (к–м), инкубированных в растворе реагента Брэдфорд в течение 1.5, 30 мин и 24 ч.

Окрашивание мембран реактивом Брэдфорд

Окрашивание мембран реактивом Брэдфорд может быть использовано для качественного подтверждения связывания ПДАДМАХ с мембраной Нафийон [23]. Реактив Брэдфорд содержит краситель кумасси бриллиантовый голубой G250, который меняет цвет с красно-коричневого ($\lambda_{\max} \approx 480$ нм) на голубой при связывании с катионными аминогруппами [29, 39] (при связывании с белками $\lambda_{\max} = 595$ нм [29]).

Инкубация исходной мембраны Нафийон в реагенте Брэдфорд приводит к появлению коричневой окраски мембран, причем интенсивность окрашивания возрастает со временем, и через сутки мембрана приобретает практически черный цвет. На рис. 6 в качестве примера приведены типичные фотографии исходной мембраны Нафийон, а также мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водных и водно-спиртовых растворах, как без соли, так и в присутствии NaCl, и окрашенных реагентом Брэдфорд. Соответствующие спектры поглощения мембран приведены на рис. 7, 8. Для исходной, мембраны, окрашенной реагентом Брэдфорд, максимум поглощения в видимой области не меняется со временем и составляет ~ 500 нм, что незначительно отличается от максимума поглощения исходного раствора Брэдфорд (480 нм, рис. 7). Максимум поглощения при 470 нм зарегистрирован для катионной формы красителя кумасси бриллиантового голубого G250 в сильно кислых средах [40]. Поэтому можно полагать, что при инкубации в растворе Брэдфорд краситель проникает в транспортные каналы мембраны, где сконцентрированы сульфогруппы, создающие локальную сильно кислую среду. Принимая во внимание, что положение максимума поглощения красителя очень сильно зависит от pH среды, а также от возможных гидрофобных, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [40], сдвиг максимума поглощения красителя, сорбированного мембраной, может быть обусловлен связыванием катионных групп СВВ с сульфогруппами Нафийон, взаимодействием красителя с перфторированной матрицей, агрегацией молекул красителя внутри каналов, локальным изменением pH и диэлектрической проницаемости и пр.

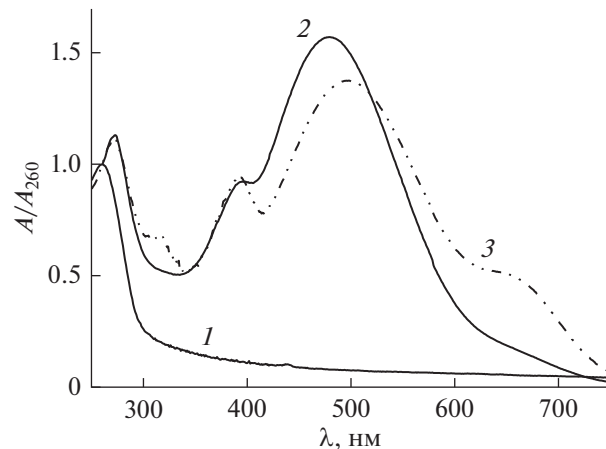


Рис. 7. Нормированные электронные спектры поглощения: модифицированной мембраны до окрашивания реагентом Брэдфорд (1), реагента Брэдфорд (2) и немодифицированной мембраны, окрашенной реагентом Брэдфорд в течение 30 мин (3). Спектры нормировали для сравнения положения максимумов поглощения.

фо-группы, создающие локальную сильно кислую среду. Принимая во внимание, что положение максимума поглощения красителя очень сильно зависит от pH среды, а также от возможных гидрофобных, электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [40], сдвиг максимума поглощения красителя, сорбированного мембраной, может быть обусловлен связыванием катионных групп СВВ с сульфогруппами Нафийон, взаимодействием красителя с перфторированной матрицей, агрегацией молекул красителя внутри каналов, локальным изменением pH и диэлектрической проницаемости и пр.

Инкубация модифицированных мембран в растворе Брэдфорд в течение 1.5 мин приводит к появлению голубого окрашивания мембран (рис. 6) с максимумом поглощения в области 595–610 нм (рис. 8), что указывает на связывание красителя с четвертичными атомами азота ПДАДМАХ [29, 39] и напрямую свидетельствует о наличии поликатиона на поверхности мембраны.

Принципиальные различия мембран, модифицированных в присутствии и в отсутствие ИПС, проявляется при более длительном окрашивании: уже через 30 мин мембраны, выдержанные в водных растворах ПДАДМАХ, приобретают коричневую окраску (рис. 6), а максимум поглощения соответствующего спектра сдвигается до 500 нм, что совпадает с максимумом поглощения окрашенной немодифицированной мембраны (рис. 7, 8). Следовательно, мембраны, инкубированные в водных растворах ПДАДМАХ в отсутствие ИПС, содержат слой поликатиона, адсорбированного на поверхности, однако этот полимерный

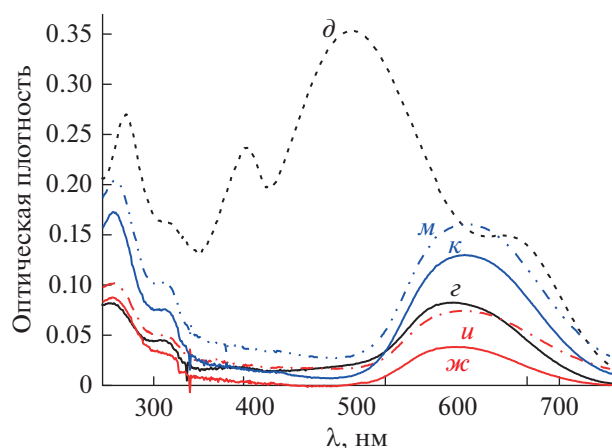


Рис. 8. Типичные спектры поглощения мембран, модифицированных ПДАДМАХ в водно-солевом растворе (δ , δ); в водном растворе ИПС (κ , κ); и в водно-спиртовых смесях, содержащих NaCl (κ , κ). Длительность окрашивания реагентом Брэдфорд составляла 1.5 мин (δ , κ , κ), 15 мин (δ) и 24 ч (κ , κ).

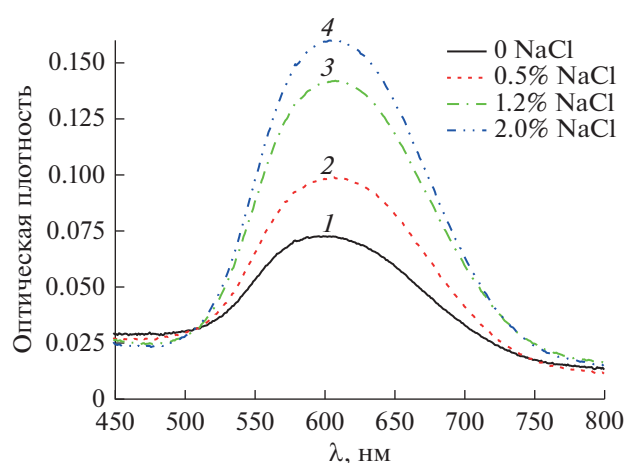


Рис. 9. Типичные спектры поглощения мембран Нафийон, модифицированных в присутствии различных концентраций NaCl и окрашенных реагентом Брэдфорд в течение 24 ч. Условия модификации: 25 мас. % ИПС, $[\text{ПДАДМАХ}]_0 = 15 \text{ мМ}$, время модификации 24 ч.

слой не влияет на проницаемость мембраны для ионов красителя, который практически свободно проникает внутрь мембраны. Этот вывод полностью соответствует данным о незначительном влиянии модификации, проведенной в водных растворах, на проницаемость мембран для ионов ванадия и протонов.

Совершенно иная картина наблюдается при длительном окрашивании мембран, модифицированных в присутствии ИПС: мембраны сохраняют голубой цвет (рис. 6жс–6м) и, соответственно, максимум поглощения при $\sim 610 \text{ нм}$ независимо от длительности окрашивания (рис. 8). Это означает, что модификация в присутствии спирта, независимо от наличия соли в модифицирующей среде, приводит к полному блокированию гидрофильных транспортных каналов для ионов красителя, что коррелирует со значительным снижением проницаемости мембран по отношению к ионам ванадила. При этом введение NaCl в ИПС-содержащие модифицирующие растворы и увеличение ее концентрации приводит к росту оптической плотности окрашенных мембран при 600 нм (рис. 9), что свидетельствует об увеличении количества свободных аммониевых групп ПДАДМАХ, находящихся на поверхности мембраны и доступных для связывания с красителем.

О возможных причинах повышения ионной селективности мембран, модифицированных ПДАДМАХ в присутствии низших алифатических спиртов и соли

Таким образом, вся совокупность данных, полученных в работе, позволяет предположить, что

причины значительного повышения ионной селективности мембран, модифицированных в водно-спиртовых средах, как в присутствии, так и в отсутствие низкомолекулярной соли, заключаются в следующем.

В отличие от модификации в водных растворах, приводящей к формированию на поверхности мембраны слоя поликатиона, толщину которого можно контролировать добавлением низкомолекулярной соли, но который, тем не менее, слабо влияет на транспортные свойства мембраны и легко удаляется при добавлении соли [38, 41], набухание мембраны Нафийон в присутствии низших алифатических спиртов кардинально меняет картину: поликатион не просто адсорбируется на поверхности, но проникает внутрь мембраны, блокируя проникновение красителя и ограничивая транспорт ионов ванадила. О проникновении ПДАДМАХ внутрь мембраны свидетельствует, на наш взгляд, устойчивость модифицированных мембран в средах с высокой ионной силой. Мы полагаем, что существенную роль в стабилизации мембран играет дополнительная фиксация полимера внутри каналов в результате коллапса мембран при переносе из водно-спиртовых смесей в водные растворы. При этом низкие степени модификации, находящиеся ниже предела обнаружения традиционных методов, неизменность ионообменной емкости и незначительное снижение протонной проводимости свидетельствуют о том, что полимер располагается в приповерхностном слое мембраны, т.к. тотальное связывание сульфогрупп Нафийон по всей толщине мембраны с противоположно заряженными ионами ПАВ приводило к снижению протонной проводимости на несколько порядков [27].

Прямая корреляция между количеством свободных сульфо-групп в мембране и ее протонной проводимостью неоднократно отмечалась в литературе [13, 14]

Введение соли в ИПС-содержащие модифицирующие растворы оказывает существенное влияние, как на мембрану, так и на конформацию ПДАДМАХ в растворе. Можно полагать, что уменьшение степени набухания мембраны при введении соли ограничивает проникновение полимера внутрь мембраны, что должно привести к росту протонной проводимости, так как в связывании с ПДАДМАХ оказывается задействовано меньшее количество сульфо-групп нафiona. Одновременно можно ожидать, что введение соли приведет к конденсации противоионов на молекуле ПДАДМАХ, что вызовет уменьшение размеров полимерного клубка и увеличение плотности звеньев внутри клубка, проникающего в мембрану. В результате при последующем коллапсе мембраны, вызванном сменой растворителя, в устье каналов образуется более плотная, чем в отсутствие соли, “пробка” ПДАДМАХ, которая служит лучшим барьером для ионов ванадила. Кроме того, рост интенсивности окрашивания реагентом Брэдфорд, наблюдаемый для модифицированных мембран с ростом концентрации NaCl в модифицирующих растворах (рис. 9), однозначно свидетельствует о росте количества ПДАДМАХ, находящегося на поверхности мембраны. Подчеркнем, что рост интенсивности окрашивания свидетельствует не о росте количества связанного ПДАДМАХ, но об увеличении именно той части поликатиона, который доступен для связывания с красителем, удерживается на поверхности за счет электростатического взаимодействия и дополнительной фиксации в каналах, и который создает дополнительное препятствие для трансмембранного переноса ионов ванадила вследствие электростатического отталкивания (эффекта Доннана). Для прямого доказательства предложенного механизма влияния ПДАДМАХ на свойства мембран Нафion, модифицированных в присутствии спиртов и соли, несомненно, требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый одностадийный и простой подход к модификации мембран Нафion полидиаллилдиметиламмоний хлоридом, принципиально отличающийся тем, что модификацию проводят в условиях, способствующих набуханию мембраны, а именно в присутствии низших алифатических спиртов. Показано, что дополнительное введение низкомолекулярной соли, NaCl, в ИПС-содержащие модифицирующие растворы приводит к дальнейшему снижению проницаемости для ионов ванадия и одновременно к росту про-

тонной проводимости по сравнению с мембранами, модифицированными в водно-спиртовых растворах в отсутствие соли. В результате, ионная селективность мембран по сравнению с исходной мембраной Нафion возрастает в ~20000 раз: отношение σ/P возрастает с 1.4×10^4 до 3×10^8 См мин см⁻³. Количество ПДАДМАХ, связавшегося с мембраной, и количество сульфо-групп Нафion, блокированных поликатионом, во всех случаях оказались ниже пределов обнаружения традиционных физико-химических методов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (госбюджет, номер АААА-А21-121011990022-4).

Авторы выражают благодарность Т.С. Куркину (ИСПМ им. Н.Е. Ениколопова РАН) за помощь при регистрации ИК-спектров, Н.С. Мелик-Нубарову (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за неоценимую помощь при работе с реагентом Брэдфорд и Н.А. Гвоздик (Институт науки и технологий, Сколково) за помощь при измерениях протонной проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alent'ev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. P. 255.
2. Wu J., Dai Q., Zhang H., Li X. // ChemSusChem. 2020. V. 13. P. 3805.
3. Machado C.A., Brown G.O., Yang R., Hopkins T.E., Pribyl J.G., Epps T.H. // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. P. 158.
4. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. // 2004. V. 104. P. 4535.
5. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J Polym. Sci. Polym. Phys. 1981, V. 19. P. 1687.
6. Shi C., Liu T., Chen W., Cui F., Liu L., Cai Y., Li Y. // Polymer. 2021. V. 213. P. 123224.
7. Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes 2021. V. 11. P. 198.
8. Анель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А. В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2019. Т. 9. С. 59.
9. Yaroslavl'tsev A.B., Stenina I.A. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. P. 423.
10. Xiong P., Zhang L., Chen Y., Peng S., Yu G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 2.
11. Thiam B.G., Vaudreuil S.J. // Electrochem Soc. 2021. V. 168. P. 070553.
12. Khoiruddin, Ariono D., Subagjo, Wenten I.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. P. 45540.
13. Amiri H., Khosravi M., Ejeian M., Razmjou A. // Adv. Mater. Technol. 2021. V. 6. P. 2001308.

14. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 273.
15. Yang X.-B., Zhao L., Goh K., Sui X.-L., Meng L.-H., Wang Z.-B. // J. Energy Chem. 2020. V. 41. P. 177.
16. Hu L., Gao L., Yan X., Zheng W., Dai Y., Hao C., He G. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 15137.
17. Jeon C., Choi C., Kim H.-T., Seo M. // ACS Appl. Energy Mat. 2020. V. 3. P. 5874.
18. Xi J., Wu Z., Teng X., Zhao Y., Chen L., Qiu X. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 1232.
19. Deligoz H., Yilmazturk S., Karaca T., Ozdemir H., Naci Koc S., Oksuzomer F., Durmus A., Gurkaynak M.A. // J. Membr. Sci. 2009. V. 326. P. 643.
20. Jiang S. P., Liu Z., Tian Z. Q. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1068.
21. Elliotta J.A., Hannaa S., Elliott A.M.S., Cooley G.E. // Polymer. 2001 V. 42. P. 2251.
22. Pyshkina O.A., Novoscoltseva O.A., Zakharova J.A. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 423.
23. Zakharova J.A., Zansokhova M.F., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. // Mend. Commun. 2021. V. 31. P. 839.
24. Kasaikin V.A., Litmanovich E.A., Zevin A.B., Kabanov V.A. // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1999. V. 367. P. 359.
25. Campbell R.A., Arteta M.Y., Angus-Smyth A., Nylander T., Varga I. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 15202.
26. Pang F.-M., Seng C.-E., Teng T.-T., Ibrahim M.H. // J. Mol. Liq. 2007. V. 136. P. 71.
27. Zakharova J.A., Novoskoltseva O.A., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. // Coll. Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 835.
28. Kondratenko M.S., Karpushkin E.A., Gvozdik N.A., Galilyatov M.O., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. // J. Power Sources. 2017. V. 340. P. 32.
29. Bradford M.M. // Anal. Biochem. 1976. V. 72. P. 248.
30. Katzenberg A., Angulo A., Kusoglu A., Modestino M.A. // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 5187.
31. Saito M., Tsuzuki S., Hayamizu K., Okada T. // J. Phys. Chem. B, V. 110. P. 24410.
32. Megriche A., Belhadj A., Mgaidi A. // Mediterr. J. Chem. 2012. V. 1. P. 200.
33. Rabinovich V.A., Chavin Z.Ya. // Short chemical guide, Leningrad, 1978 (in Russian).
34. Park J.-G., Lee S.-H., Hong Ju-K., Kim T.-G., Busnaina A.A. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. G811.
35. Randova A., Hovorka S., Izark P., Bartovska L. // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 616. P. 117.
36. Pham T.D., Bui T.T., Nguen V.T., Bui T.K.V., Tran T.T., Pham Q.C., Hoang T.H. // Polymers. 2018. V. 10. P. 220.
37. Luo Q., Zhang H., Chen J., Qian P., Zhai Y. // J. Memb. Sci. 2008. V. 311. P. 98.
38. Claesson P. M., Poptoshev E., Blomberg E., Dedinaite A. // Adv. Coll. Interface Sci. 2005. V. 114–115. P. 173.
39. Shyichuk A., Ziolkowska D., Lamkiewicz J. // Spectrosc. Spectr. Anal. 2016. V. 36. P. 583.
40. Compton S.J., Jones C.G. // Anal. Biochem. 1985. V. 151. P. 369.
41. Clark S.L., Montague M.F., Hammond P.T. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7237.

Modification of Nafion Membrane by Polycation in the Presence of Lower Aliphatic Alcohols and Salt

Ju. A. Zakharova^{1,*} and V. G. Sergeyev^{1,**}

¹Lomonosov Moscow State University, Chemical department, Moscow, 119899 Russia

*e-mail: zakh@belozersky.msu.ru

**e-mail: sergeyevvg@belozersky.msu.ru

Significant increase of ion selectivity was observed for Nafion membranes modified by poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC, in the presence of lower aliphatic alcohols and NaCl. It was found that addition of the salt into the alcohol-containing modification solutions resulted not only in decrease of diffusional permeability towards vanadyl ions, P , but also in simultaneous two- to threefold growth of proton conductivity, σ , in comparison with the membranes modified in the alcohol-water solutions in the absence of a salt. As a result, ion selectivity of the membranes calculated as σ/P ratio was increased in ~4 orders of magnitude as compared with pristine Nafion 112 membrane. Conceivable mechanism of the ion selectivity increasing is proposed for the membranes modified by PDADMAC in the presence of lower aliphatic alcohols and NaCl.

Keywords: Nafion, membrane, isopropyl alcohol, PDADMAC, permeability, proton conductivity, ion selectivity, Bradford reagent

УДК 544.725.2,541.135.6/.68,54.057

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ КАТИОНООБМЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ

© 2023 г. М. А. Бровкина^а, *, Н. А. Кутенко^а, Н. В. Лоза^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: andreeva_marina_90@bk.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе получена серия композитных ионообменных мембран на основе гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и полианилина в условиях электродиффузии мономера и окислителя. Процесс синтеза полианилина на поверхности мембраны сопровождался регистрацией хронопотенциограмм и pH раствора, выходящего из камеры обессоливания. Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследованы исходная катионообменная мембрана МК-40 и полученные композиты на ее основе в растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ в той же проточной электродиализной ячейке, в которой были получены образцы. Для расчета чисел переноса противоионов в мембране в растворах CaCl₂ и MgCl₂ хронопотенциометрическим методом была рассчитана кажущаяся доля проводящей поверхности в растворе NaCl на основе экспериментальных данных по потенциометрическим числам переноса противоионов в мембране. Выявлены условия синтеза полианилина на поверхности гетерогенной мембраны МК-40, приводящие к получению образцов с селективностью к однозарядным ионам.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, вольтамперная характеристика, хронопотенциограмма, селективность, числа переноса

DOI: 10.31857/S2218117223030033, EDN: DUAWRY

ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на продукцию сельского хозяйства и промышленности, обусловленный быстрым ростом населения, приводит к одной из неизбежных глобальных проблем: дефициту пресной воды [1, 2]. По подсчетам ученых примерно к 2050 г. количество необходимой воды станет меньше темпов роста ее потребления. На соленые воды приходится 97.5% из общих запасов воды на Земле, а пресные воды занимают всего лишь 2.5%. При этом на 97% они сосредоточены в полярных льдах. Поэтому для реализации возможных программ по восстановлению водных ресурсов планеты необходимо использовать высокоэффективные технологии опреснения морских и солоноватых вод.

Разделяют термические процессы опреснения воды, основанные на изменении фазового состояния, и мембранные процессы, проходящие без изменения фазового состояния [2]. Мембранные процессы являются более эффективными и менее энергозатратными по сравнению с термическими [3, 4]. К мембранным процессам относятся прямой и обратный осмос, первапорация, мембранная дистилляция, электродиализ и др. [5]. Среди

них обратный осмос является ведущим благодаря систематическому снижению энергопотребления с 20 до 2.5 кВт ч на получение кубического метра пресной воды [1]. Преимуществами данного метода являются низкие эксплуатационные расходы, простота модульной конструкции, низкое энергопотребление. Однако концентрат, который остается после обратного осмоса, может содержать умеренные и высокие концентрации неорганических и/или органических соединений. Проблема утилизации концентрата, образующегося в процессе обессоливания морских и солоноватых вод, приобретает глобальные масштабы. При непосредственном сбросе концентрата в морскую воду экосистема подвергается опасности [6]. С экологической точки зрения внимание исследователей должно быть сосредоточено на выявлении и развитии возможных технологий смягчения потенциального воздействия концентрата на окружающую среду.

На сегодняшний день электродиализ является экономически эффективным и доступным методом утилизации концентрата, образующегося после применения обратного осмоса. Он позволяет извлекать для повторного использования свыше

90% воды и обеспечивать сбросы с нулевым уровнем загрязнений [7–9]. Однако одной из существенных проблем, ограничивающих широкое применение электродиализа, является концентрационная поляризация, возникающая на границах мембрана/раствор и приводящая к осадкообразованию из-за повышения концентрации ионов гидроксидов. Проблема образования осадков труднорастворимых солей является одним из недостатков применения данного метода. Поскольку осадок образуется главным образом со стороны камеры концентрирования, снижение в ней концентрации катионов, способных к осадкообразованию могло бы снизить этот негативный эффект. Применение ионообменных мембран, селективных к однозарядным ионам, помогает справиться с проблемой осадкообразования и повысить избирательное выделение ионов определенного сорта.

Механизм селективного разделения ионов может быть объяснен одним из эффектов, рассмотренных ниже [10]. Во-первых, ситовый эффект, обусловленный стерическим фактором: размером пор мембран и различием радиусов ионов в гидратированном состоянии. С помощью увеличения поперечной сшивки ионообменного компонента можно увеличить перенос через мембрану ионов с меньшим радиусом в гидратированном состоянии [11]. Варьирование содержания сшивающего агента позволяет оптимизировать размер пор для появления ситового эффекта по отношению к нужным ионам. Во-вторых, электростатическим барьером, вызванным более сильным отталкиванием двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными [12]. С помощью модифицирования поверхности мембраны слоем, имеющим противоположный знак заряда фиксированных групп относительно исходной мембраны, можно добиться получения мембраны, селективной к однозарядным ионам. Способы модифицирования поверхности делятся на физико-химические и ковалентно-химические [10]. В отличие от ковалентно-химического модифицирования физико-химическое не приводит к образованию ковалентных связей. Модифицированный слой удерживается на мембране за счет электростатического притяжения и сил межмолекулярного взаимодействия. Физико-химическое модифицирование включает поверхностную полимеризацию, прямое нанесение модификатора, его электроосаждение и послойную самосборку [10]. Для поверхностного модифицирования мембран в качестве мономера используют пиррол [13], анилин [14], допамин [15] и др. В результате модифицирования образуется плотный слой полимера на поверхности мембраны, который отталкивает ионы с большим зарядом. В-третьих, разницей в энергиях Гиббса гидратации ионов [16]. Для этого, например, изменяют гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности мембраны

при модифицировании. Таким образом создается барьер для прохождения гидратированного иона через гидрофобный слой на поверхности мембраны. Ионы с меньшей энергией гидратации имеют слабую связь с молекулами воды, поэтому им легче пройти через пору мембраны.

Полианилин (ПАНИ) является одним из перспективных модификаторов, позволяющих решить задачу селективного разделения одно- и двухзарядных ионов. Тонкий анионообменный слой ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны благодаря наличию положительно заряженных азотсодержащих центров в большей степени отталкивает полизарядные ионы по сравнению с однозарядными [17–19].

Важной задачей является оценка селективности ионообменных мембран, количественной характеристикой которой являются числа переноса (ЧП) противоионов в мембране. Существуют различные подходы к их определению. Наиболее распространен метод определения ЧП из величины мембранного потенциала, измеренного в условиях, когда мембрана разделяет два раствора одного и того же электролита с разными его концентрациями [20]. Достоинством метода является простота его реализации, очевидным недостатком — неопределенность величины концентрации электролита, к которой следует относить найденное значение. Другим подходом к оценке ЧП является их экспериментальное определение методом Гитторфа [21]. Однако на результаты определения ЧП данным методом большое влияние будут оказывать условия проведения эксперимента, а также вспомогательные мембраны, окружающие исследуемую. ЧП противоионов в мембране могут быть рассчитаны в рамках микрогетерогенной мембраны на основании результатов измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран [22]. Однако это требует выполнения большого объема экспериментальной работы. Еще один метод определения ЧП основан на совместном использовании результатов хронопотенциометрии и уравнения Санда [23]:

$$\tau_{Sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{zF}{t_c - t_c^-} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2, \quad (1)$$

где τ_{Sand} — переходное время при плотности тока i ; D и C_0 — коэффициент диффузии и концентрация электролита соответственно; z — заряд противо-иона; t_c и t_c^- — число переноса катионов в мембране и в растворе соответственно. В случае гомогенной мембраны величину τ_{Sand} можно определить из хронопотенциограммы. После чего, построив график зависимости τ_{Sand} от (C_0^2/i^2) , можно рассчитать t_c^- . Однако в случае гетерогенной мембраны нужно учитывать неоднородность проводимо-

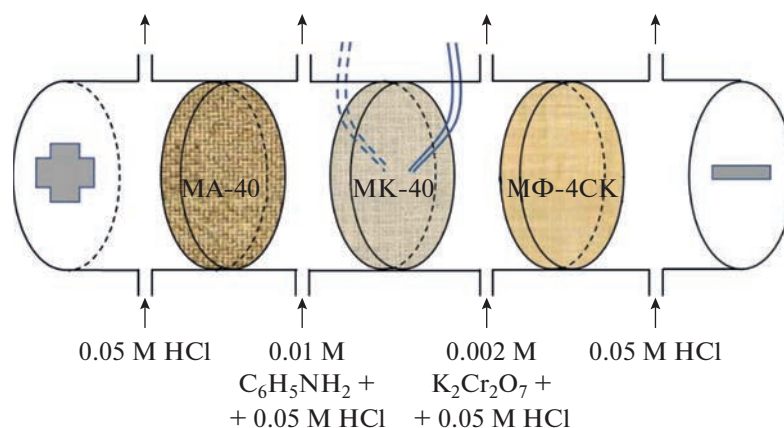


Рис. 1. Четырехкамерная ячейка для получения композитов, измерения ВАХ и ХП.

сти ее поверхности. Для этого Чой и Мун [24] ввели в уравнение Санда кажущуюся долю рабочей поверхности мембраны (ϵ), что позволяет определить ЧП ионов в гетерогенной мембране:

$$\tau = \epsilon^2 \frac{\pi D}{4} \left(\frac{zF}{t_c - t_e} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2, \quad (2)$$

где τ — переходное время, экспериментально определенное из хронопотенциограмм гетерогенной мембраны при соответствующей плотности тока.

Следует отметить, что применимость уравнения Санда определяется величиной плотности тока, толщиной диффузионного слоя, неоднородностью поверхности [25]. Также в теории Чои и Муна предполагается наличие только нормальной составляющей электрического тока, в то время как тангенциальной составляющей пренебрегают [25]. Таким образом, определив кажущуюся долю проводящей поверхности методом хронопотенциометрии в растворах NaCl или KCl, можно эту величину использовать для расчетов ЧП в других растворах, поскольку очевидно, что она не зависит от природы раствора, а определяется только микроструктурой поверхности. Однако для определения кажущейся доли поверхности по уравнению (2) необходимы значения ЧП ионов в мембране, найденные независимым методом, и их можно определить любым вышеперечисленным способом.

Целью данной работы является изучение влияния времени полимеризации анилина в коммерческой гетерогенной катионообменной мембране МК-40 российского производства в условиях электродиффузии мономера и окислителя в допредельных токовых режимах на электрохимическое поведение модифицированных мембран для повышения их специфической селективности к однозарядным катионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны

В качестве исходной мембраны была использована катионообменная гетерогенная мембрана МК-40 (ООО «Щекиноазот»). Мембрана состоит из смеси полиэтилена, капроновой армирующей ткани и 65% сильнокислотного сульфокатионообменника, получаемого сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола [26]. Все композитные мембраны были получены на базе мембраны МК-40.

Анионообменная мембрана МА-40 и катионообменная мембрана МФ-4СК были использованы в качестве вспомогательных при получении композитов, измерении вольтамперных характеристик (ВАХ), а также хронопотенциограмм (ХП). Мембрана МА-40 содержит полиэтилен, капроновую армирующую ткань и 55% полифункционального анионообменника, содержащего четвертичные аммониевые основания, вторичные и третичные амины [26]. Мембрана МФ-4СК представляет собой гомогенную пленку из перфторированного сульфосодержащего полимера подобную мембране Nafion.

Получение композитных мембран

Синтез ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, описанный в [27], выполнялся в четырехкамерной электродиализной ячейке в условиях электродиффузии мономера и окислителя (рис. 1). В качестве мономера использовался 0,01 М раствор анилина в 0,05 М соляной кислоте, в качестве окислителя — 0,002 М раствор бихромата калия в 0,05 М соляной кислоте. В приэлектродных камерах циркулировал 0,05 М раствор соляной кислоты. На платиновые поляризующие электроды подавался постоянный электрический ток. Однако в отличие от ранее выполненных работ, плотность тока составляла половину от плотно-

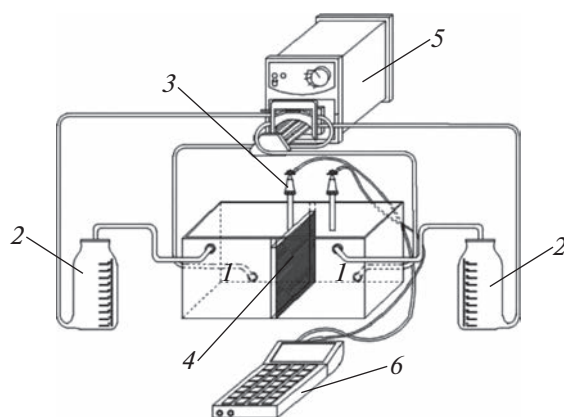


Рис. 2. Установка для измерения потенциометрических чисел переноса противоионов в ионообменной мембране: 1 – камеры измерительной ячейки; 2 – сосуды для растворов; 3 – измерительные хлоридсеребряные электроды; 4 – мембрана; 5 – перистальтический насос; 6 – ионмер.

сти предельного тока (i_{lim}) исходной мембраны МК-40 для минимизации вклада сопряженных эффектов концентрационной поляризации при синтезе ПАНИ. Значение i_{lim} мембраны МК-40 определено методом касательных по данным ВАХ в растворе 0.05 М HCl. Поляризуемая площадь мембран составила 7.1 см². Скорость циркуляции раствора – 15 мл/мин. Мембранный потенциал (φ) измерялся при помощи хлоридсеребряных электродов, соединенных с капиллярами, подведенными к поверхности исследуемой мембраны с двух сторон для контроля процесса синтеза. Время синтеза ПАНИ составило 90, 180 и 300 мин. Эксперименты сопровождались регистрацией pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

Концентрация анилина в растворе до и после синтеза ПАНИ определялась фотометрическим методом, основанным на взаимодействии анилина с *n*-диметиламинобензальдегидом [28] при длине волны 432 нм.

Электрохимическое поведение мембран

ВАХ и ХП исходной и композитных мембран были исследованы в той же четырехкамерной электродиализной ячейке, в которой выполнялось получение композитов. В приэлектродных камерах циркулировал раствор 0.05 М NaCl. В камеры, расположенные по обе стороны исследуемой мембраны, подавался раствор одного из электролитов NaCl, MgCl₂, CaCl₂, концентрация которого составляла 0.05 моль-экв/л. Измерения ВАХ выполнялись при разной скорости циркуляции раствора через все камеры, которая варьировалась от 14 до 50 мл/мин. При измерении ХП скорость протока растворов составляла 14 мл/мин. Все

эксперименты сопровождались регистрацией pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

Определение чисел переноса ионов в мембране потенциометрическим методом

Исследуемые мембраны предварительно уравнивали с 0.03 М раствором NaCl. Далее исследуемую мембрану помещали в двухкамерную ячейку, камеры которой были заполнены растворами 0.03 М и 0.06 М NaCl (рис. 2). Хлоридсеребряные электроды помещали в камеры ячейки по обе стороны исследуемой мембраны, через которые циркулировали растворы со скоростью 350 мл/мин. Величину электродвижущей силы (ЭДС) ($\Delta E_{\text{эксп}}$) регистрировали каждые 5 мин до установления стационарного состояния. Для исключения ошибки, связанной с наличием у измерительных электродов потенциалов асимметрии, эксперимент выполняли при различной полярности измерительных электродов. В расчетах использовали среднее значение величины ЭДС из 5-ти измерений.

Потенциометрические числа переноса противоионов (t_i^{app}), рассчитывали по формуле

$$t_i^{\text{app}} = \frac{\Delta E_{\text{эксп}}}{\Delta E_{\text{теор}}}, \quad (3)$$

где $\Delta E_{\text{теор}}$ – ЭДС ячейки с идеально селективной мембраной, рассчитанная по формуле

$$\Delta E_{\text{теор}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(m\gamma_{\pm})_1}{(m\gamma_{\pm})_2},$$

где R – газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, m – моляльная концентрация раствора, $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности раствора [29].

Измерение ХП и определение чисел переноса ионов в мембране на их основе

Хронопотенциограммы измерялись в той же четырехкамерной электродиализной ячейке, в которой были получены композиты. Измерения были проведены в трех разных растворах: NaCl, CaCl₂, MgCl₂ концентрацией 0.05 моль-экв/л. Исследуемая мембрана находилась в горизонтальном положении, и камера обессоливания располагалась под камерой концентрирования. Таким образом, возникновение естественной конвекции сводилось к минимуму. Во время измерения раствор не прокачивался через ячейку, вынужденная конвекция отсутствовала. Ток силой от 10 до 50 мА подавался на платиновые поляризуемые электроды. Для расчета чисел переноса

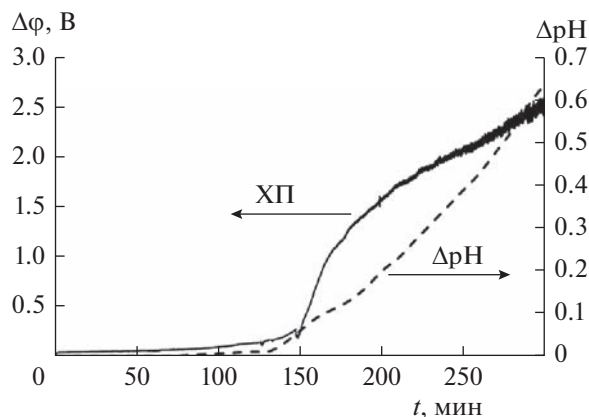


Рис. 3. ХП, измеренная в ходе синтеза ПАНИ, и соответствующее изменение pH раствора, выходящего из камеры обессоливания.

са противоионов через мембрану было использовано уравнение (2).

Физико-химические характеристики мембран

Толщина мембраны измерялась микрометром МК 0-25 (модель 102, Россия) не менее 10 раз, после чего полученные значения усредняли и рассчитывали доверительные интервалы.

Определение содержания воды в ионообменных мембранах осуществлялось методом воздушно-тепловой сушки при температуре 70–80°C. Массовую долю воды в мембране в процентах вычисляли по формуле

$$W = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{наб}}},$$

где $m_{\text{наб}}$ — масса набухшей мембраны, г; $m_{\text{сух}}$ — масса сухой мембраны, г.

Визуализацию поверхностей набухших композитных мембран осуществляли с помощью оптического микроскопа Альтами БИО-2, оснащенного цифровой окулярной USB-камерой UCMOSO5100KPA (увеличение 4×, 10×, 40×).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композитных мембран

На рис. 3 представлена ХП, регистрируемая в процессе получения композита на основе мембраны МК-40 и полианилина (МК-40/ПАНИ) в течение 5 ч. Также во время эксперимента регистрировалось изменение pH раствора, выходящего из камеры обессоливания. В течение первых 2 ч модифицирования мембраны форма ХП соответствует классической для бинарных электролитов при токах ниже предельного [23]. В момент подачи тока происходит мгновенный скачок разности потенциалов, связанный с начальным омическим сопротивлением системы, состоящей из мембраны и раствора, находящегося между концами капилляров Лугина—Габбера. После этого наблюдается медленное увеличение скачка потенциалов во времени, обусловленное уменьшением концентрации электролита в обессоливаемом слое вблизи мембраны. Далее наблюдается наступление стационарного состояния, при котором величина скачка потенциала остается постоянной.

Спустя 2.5 ч синтеза разность потенциалов ($\Delta\phi$) в системе начинает резко возрастать. Данный рост возможен в случае, когда концентрация противоионов у поверхности мембраны становится малой по сравнению с концентрацией ионов в объеме перемешиваемого раствора и наблюдается в системах при токах выше предельного. М.С. Martí-Calatayud и соавторы наблюдали наличие еще одного дополнительного резкого роста $\Delta\phi$ на ХП гомогенной мембраны в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при токах выше предельного, который обусловлен образованием слоя осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на мембране [30]. В данном случае резкий рост $\Delta\phi$ спустя 2.5 ч синтеза связан с началом формирования плотного слоя ПАНИ, что подтверждено данными оптической микроскопии (рис. 4). Поскольку сопротивление ПАНИ значительно выше, чем сопротивление исходной мембраны МК-40, то образование его слоя на поверхности мембраны приводит к увеличению величины $\Delta\phi$. Через 10 мин скорость роста $\Delta\phi$ замедляется, что свиде-

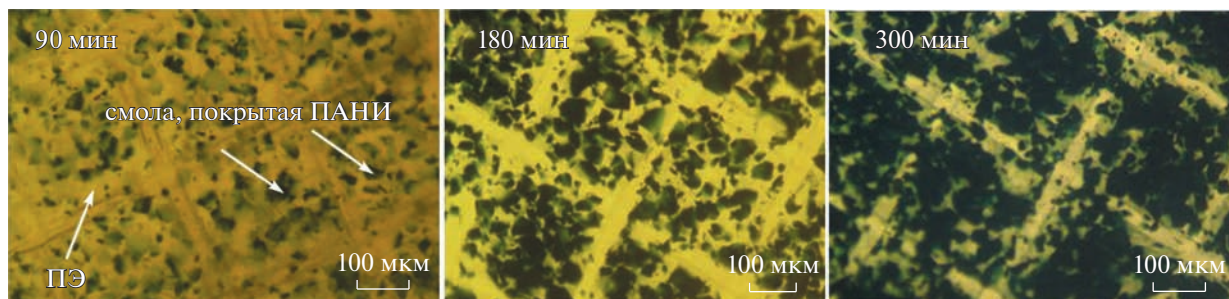


Рис. 4. Оптические изображения поверхностей композитных мембран в набухом состоянии. Время модифицирования указано на изображениях.

Таблица 1. Параметры модифицирования и свойства мембран

Мембрана	Время модифицирования, мин	Концентрация анилина в камере обессоливания после модифицирования, моль/л	Толщина мембран, мм	Влаго-содержание
МК-40	—	—	0.51 ± 0.01	0.42 ± 0.02
МК-40/ПАНИ_1	90	0.009	0.51 ± 0.01	0.41 ± 0.02
МК-40/ ПАНИ_2	180	0.008	0.54 ± 0.01	0.40 ± 0.02
МК-40/ ПАНИ_3	300	0.006	0.55 ± 0.01	0.38 ± 0.02

тельствует о нарастании сопряженных эффектов концентрационной поляризации. В данном случае этим сопряженным эффектом является диссоциация воды на мембране. Гидроксил ионы по полю переносятся к аноду в соответствии с направлением электрического тока, что вызывает подщелачивание раствора в камере обессоливания и снижение скорости роста $\Delta\phi$ (рис. 3).

Эффективность поверхностного модифицирования мембраны МК-40 полианилином подтверждена данными оптической микроскопии. На поверхности мембраны МК-40 можно наблюдать островной характер распределения ПАНИ (рис. 4). На изображениях видно, что образование ПАНИ наблюдается только на частицах ионообменной смолы в мембране МК-40. С увеличением времени синтеза ПАНИ происходит увеличение интенсивности окраски композитов, что указывает на увеличение его количества в образцах.

После получения композитных мембран фотометрическим методом было определено количество анилина, оставшееся в растворе, питающем камеру обессоливания (табл. 1). Как и ожидалось, с увеличением времени синтеза количество анилина в растворе снижается с постоянной скоростью от исходного значения 0.01 до 0.006 моль/л через 5 ч синтеза. Слой ПАНИ, образующийся на поверхности мембраны, обращенной в камеру концентрирования, не препятствует прохождению катионов анилинума в реакционную зону.

Время, необходимое для визуального равномерного окрашивания полианилином всей рабочей поверхности мембраны, составляет около 3-х ч. С увеличением времени синтеза ПАНИ толщина образца увеличивается, что подтверждает образование заметного количества модификатора. При этом наблюдается незначительное уменьшение влагосодержания модифицированных мембран, которое должно приводить к некоторому уменьшению их толщины. Однако появление ПАНИ компенсирует этот эффект. Скорость увеличения толщины слоя ПАНИ на поверхности мембраны МК-40 носит немонотонный характер. Спустя 1.5 ч синтеза толщина композита не отличается от исходной мембраны МК-40. Однако через 3 ч

синтеза толщина композитной мембраны увеличивается на 6% по сравнению с исходной мембраной. Эти данные также подтверждают образование заметного слоя ПАНИ. Спустя 5 ч синтеза толщина мембраны практически не изменяется, что связано с уменьшением ее влагосодержания. При этом количество ПАНИ продолжает увеличиваться, что видно по изображению поверхности композита и уменьшению концентрации катионов анилинума в камере обессоливания.

Известно, что влагосодержание мембран зависит от природы и структуры полимерной матрицы, количества ионогенных групп в мембране и способности к гидратации фиксированных групп и противоионов. Так как все композиты были получены на основе одной и той же мембраны МК-40, то причиной снижения влагосодержания является появление ПАНИ. Березина Н.П. и соавторы [31] установили, что интеркаляция ароматических цепей полианилина в матрицу мембраны вызывает реорганизацию молекул воды на границах между базовым полимером и электронопроводящими цепями ПАНИ.

Таким образом, с увеличением времени синтеза ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны МК-40 увеличивается толщина получаемого композита, равномерность его покрытия полианилином, и снижается влагосодержание. Это сопровождается изменением электрохимических характеристик композита, так как на обедненной границе мембрана/раствор диссоциация воды начинается при более низких плотностях тока, чем величина плотности предельного тока для исходной мембраны МК-40. Спустя 2.5 ч синтеза слой ПАНИ равномерно и плотно покрывает все зерна ионообменной смолы на поверхности мембраны.

Вольтамперометрия

Для исходной и модифицированных мембран измерены ВАХ в 0.05 моль-экв/л растворах NaCl (рис. 5а–5б), MgCl₂ (рис. 5в–5г) и CaCl₂ (рис. 5д–5е) при ориентации модифицированным и немодифицированным слоем к потоку противоионов.

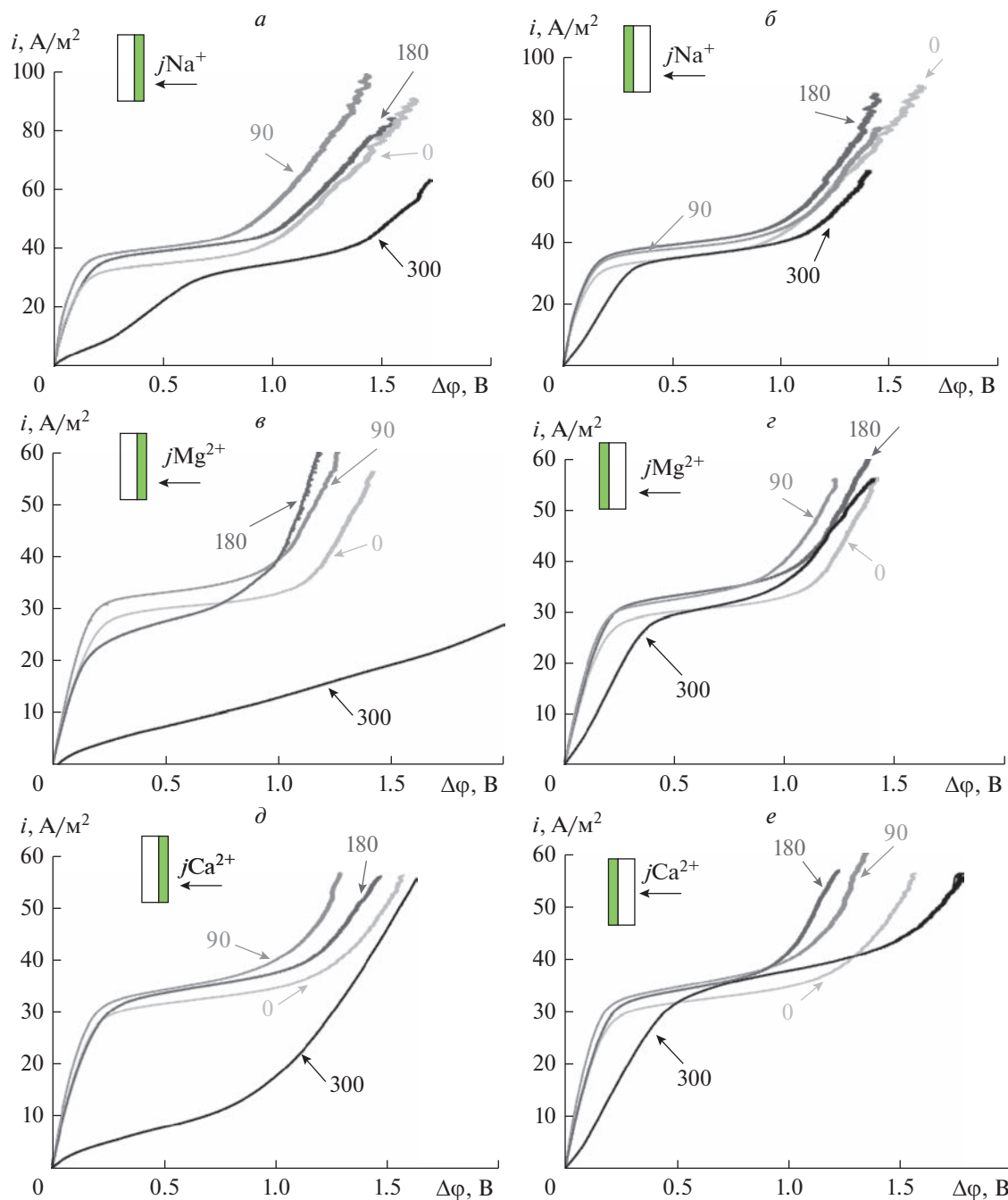


Рис. 5. ВАХ исходной и композитных мембран в растворах NaCl (а, б), MgCl₂ (в, г) и CaCl₂ (д, е) при ориентации модифицированным (а, в, д) и немодифицированным (б, г, е) слоем к потоку противоионов. Цифрами на кривых указано время модифицирования образца в мин.

Методом касательных определены ключевые характеристики вольтамперной кривой: значение предельного и сверхпредельного тока, соответствующие им значения скачка потенциала, наклоны омического участка и длина плато предельного тока. Проводимость мембран оценена из наклона омического участка вольтамперной кривой.

ВАХ при ориентации мембраны модифицированным слоем к потоку противоионов

Синтез ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны МК-40 в течение 90 мин приводит к увеличению наклона омического участка на ВАХ модифицированной мембраны на 30% в растворе NaCl и на 20% в растворах CaCl₂ и MgCl₂, что говорит об увеличении проводимости системы

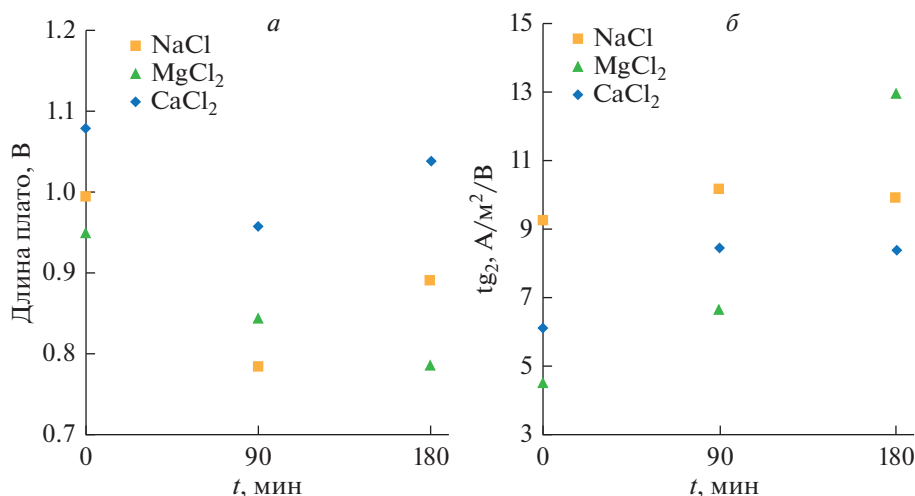


Рис. 6. Изменения длины плато (а) и угла его наклона (б) на ВАХ исходной и композитных мембран в зависимости от времени модифицирования образцов.

(рис. 5а, 5в, 5д). После 180 мин синтеза наклон омического участка на ВАХ модифицированной мембраны во всех исследуемых растворах становится сопоставим с исходной мембраной (рис. 5а, 5в, 5д). Дальнейшее увеличение времени синтеза ПАНИ приводит к снижению проводимости системы во всех исследуемых растворах. Для композита МК-40/ПАНИ_1 наблюдается увеличение i_{lim} относительно мембраны МК-40 на 17% в растворе NaCl и на 7% в растворах CaCl₂ и MgCl₂. Дальнейшее увеличение времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны не приводит к увеличению i_{lim} , а наоборот ведет к снижению этого показателя. Необходимо отметить, что значение i_{lim} на мембране МК-40/ПАНИ_2 на 13% выше в растворе NaCl, сопоставимо в растворе CaCl₂ и на 20% ниже в растворе MgCl₂ по сравнению с мембраной МК-40. Увеличение значения i_{lim} на мембране МК-40/ПАНИ_1, а также снижение сопротивления на омическом участке ВАХ может быть связано с равновесной электроконвекцией, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода, т. к. концентрация электролита у поверхности мембраны в этот момент времени сравнительно высокая и расширенная область пространственного заряда не образуется [32–34]. Граница, образуемая между отрицательно заряженными фиксированными группами ионообменной смолы и положительно заряженным ПАНИ, обуславливает возникновение тангенциальной составляющей электрической силы. Воздействие этой силы на область пространственного заряда вблизи проводящей поверхности вызывает образование электроконвективных вихря. Известно, что свойства поверхности мембраны и расстояние между проводящими участками на поверхности мембраны существенно влияют на электроконвекцию [35]. Как видно из данных

оптической микроскопии (рис. 4), на поверхности мембраны МК-40/ПАНИ_1 размер включений ПАНИ намного меньше и расстояние между ними намного больше, чем на поверхности мембран МК-40/ПАНИ_2 и МК-40/ПАНИ_3, что может приводить к увеличению числа электроконвективных вихрей на единицу площади поверхности. В результате у мембраны МК-40/ПАНИ_1 значение предельного тока выше, чем у мембраны МК-40/ПАНИ_2.

Изменение длины плато (Δ) в зависимости от времени синтеза ПАНИ в растворах NaCl и CaCl₂ имеют экстремальную зависимость с минимумом функции в точке, соответствующей времени модифицирования композита МК-40/ПАНИ_1 (рис. 6а). В случае раствора MgCl₂ величина Δ снижается с увеличением времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, что может быть обусловлено осадкообразованием и более сильной диссоциацией воды. Несмотря на то, что визуализировать методом оптической микроскопии появление осадка на поверхности мембраны в растворе хлорида магния не удалось, наличие небольшого количества осадка вполне возможно. Так в работе [36] методом СЭМ подтверждено осадкообразование в 0.04 М растворе хлорида магния на поверхности мембраны МК-40 в аналогичных условиях эксперимента.

Наклоны плато (tg_2) для модифицированных мембран МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 сопоставимы между собой и выше по сравнению с исходной мембраной в растворах NaCl и CaCl₂ (рис. 6а, 6б). В растворе MgCl₂ наблюдается иная зависимость. Наклон плато увеличивается в ряду МК-40 < МК-40/ПАНИ_1 < МК-40/ПАНИ_2. Причиной изменения наклона плато предельного тока является неравномерность наступления пре-

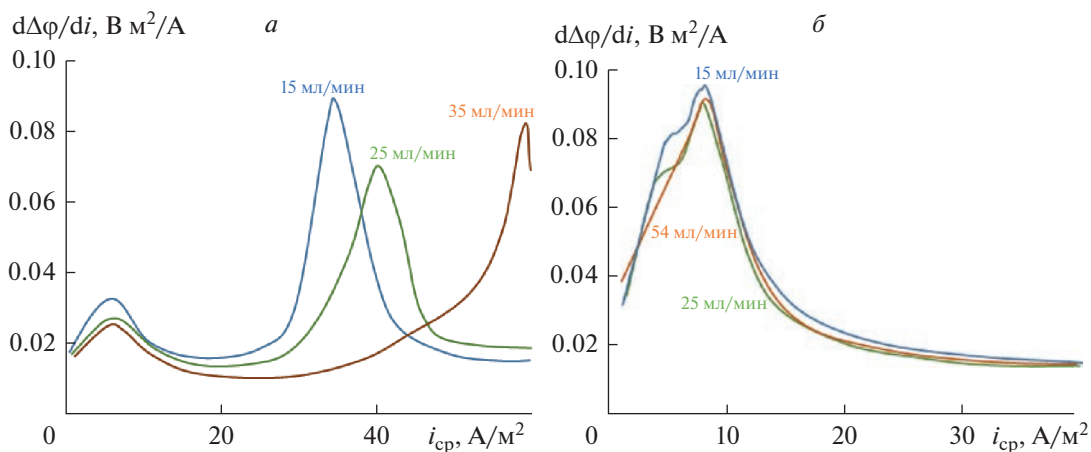


Рис. 7. Дифференциальные ВАХ мембраны МК-40/ПАНИ_3 в растворах NaCl (а) и CaCl₂ (б) при различной скорости протока раствора.

дельного состояния по площади мембраны. Сверхпредельный перенос связан с появлением дополнительных переносчиков тока, появляющихся из-за развития диссоциации воды у обедненной границы мембрана/раствор или сопряженной конвекции [37, 38]. Если у межфазной границы мембрана/раствор не наблюдается диссоциации воды, то уменьшение длины плато и увеличение его наклона может быть связано с неравномерным развитием неравновесной электроконвекции у поверхности мембраны.

Для композита, модифицированного в течение 5 ч, ВАХ значительно видоизменяется. Количество ПАНИ и его равномерное распределение на поверхности мембраны увеличивается, модифицированный слой с положительно заряженными фиксированными группами повышает поверхностное сопротивление мембраны [39]. На вольт-амперной кривой мембраны МК-40/ПАНИ_3 (рис. 5а) наблюдается 2 предельных тока в растворе NaCl. Для полученного образца детально исследованы ВАХ при различных скоростях протока раствора, что позволяет оценить вклад внешней и внутренней границ раздела в суммарные эффекты концентрационной поляризации во всех исследуемых растворах (рис. 7). На дифференциальной ВАХ в растворе NaCl (рис. 7а) с увеличением скорости протока электролита в 1.5–3 раза обнаружено неизменное значение первого предельного тока в области малых потенциалов и закономерное увеличение второго предельного тока в области больших потенциалов. С увеличением скорости протока раствора величина i_{lim} на внешней границе мембрана/раствор должна увеличиваться из-за уменьшения толщины диффузионного слоя на внешней границе раздела мембрана/раствор. Поэтому второй предельный ток на дифференциальной кривой назван “классиче-

ским” предельным током, вызванным уменьшением концентрации ионов на внешней межфазной границе мембрана/раствор, как и в случае монополярных ионообменных мембран. Первый предельный ток является “псевдо-предельным” и относится к истощению раствора на биполярной границе внутри мембраны. Эта биполярная граница образуется в процессе получения композита на стыке слоя ПАНИ, обладающего анионообменными свойствами, и катионообменной мембраны МК-40.

На ВАХ композита МК-40/ПАНИ_3 в растворах CaCl₂ (рис. 7б) и MgCl₂ не наблюдается классического предельного тока, в то время как значение псевдо-предельного тока с увеличением скорости протока раствора не изменяется.

ВАХ при ориентации мембраны немодифицированной поверхностью к потоку противоионов

При ориентации композита немодифицированной стороной к потоку противоионов в растворах NaCl, MgCl₂ и CaCl₂ проводимость системы для мембран МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 практически не изменяется, а значение i_{lim} увеличивается на 10% для композитов МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 по сравнению с исходной мембраной МК-40 (рис. 5). Уменьшение длины плато на ВАХ с увеличением времени синтеза полианилина обнаружено в растворах NaCl и MgCl₂. Однако увеличение наклона плато ВАХ с увеличением времени синтеза ПАНИ или времени модифицирования образца наблюдается только в растворах, содержащих двухзарядные катионы. Для мембраны МК-40/ПАНИ_3 величина i_{lim} становится сопоставимой с исходной мембраной в растворах NaCl и MgCl₂, а в растворе

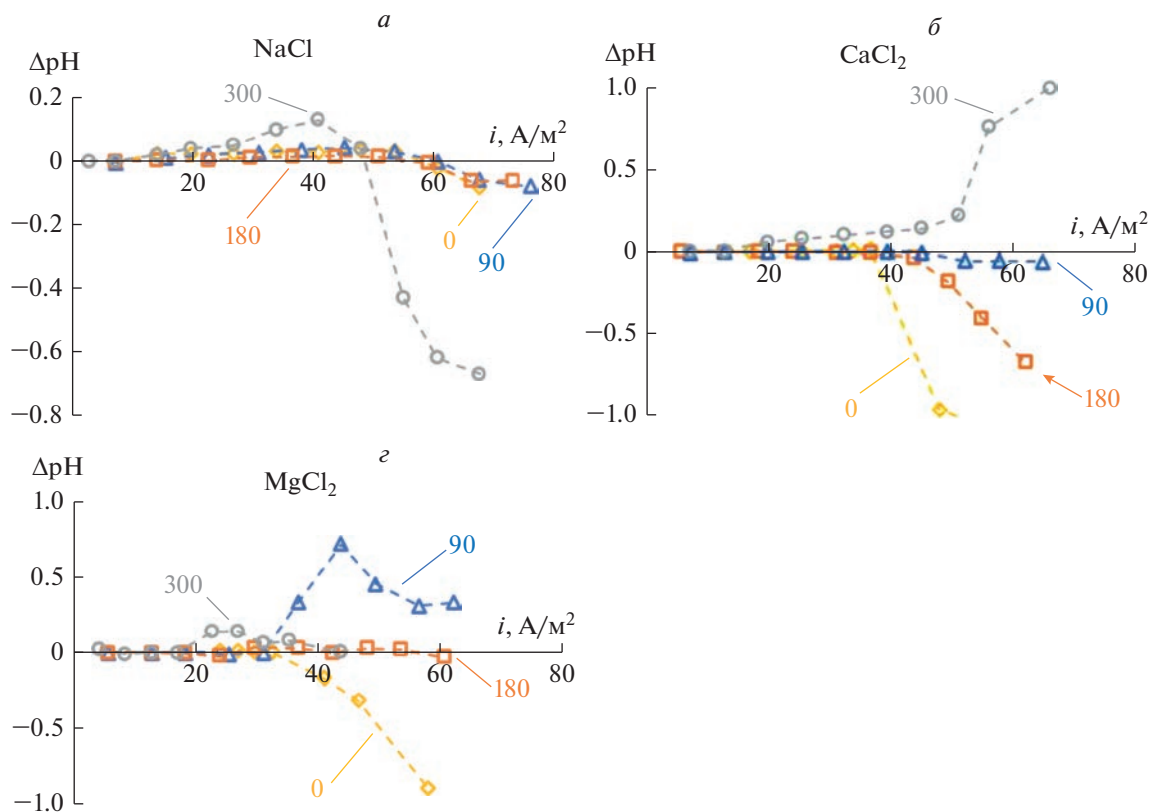


Рис. 8. Изменение pH в камере обессоливания в зависимости от плотности тока при ориентации композита модифицированной стороной к потоку противоионов. Цифрами на кривых указано время модифицирования образца в мин.

CaCl_2 превышает значение i_{lim} для исходной мембраны. Однако значение скачка потенциала, при котором наступает предельное состояние, увеличивается, и проводимость системы на омическом участке ВАХ становится ниже.

Ярко выраженная асимметрия параметров ВАХ в растворах NaCl , MgCl_2 и CaCl_2 наблюдается только для композита, модифицированного в течение 5 ч (МК-40/ПАНИ_3). Сравнение полученных ВАХ (рис. 5) и ХП (рис. 3), регистрируемых в процессе синтеза ПАНИ на поверхности мембраны МК-40, позволяет предположить, что выраженная биполярная граница между слоем ПАНИ и исходной мембраной, приводящая к асимметрии транспортных свойств, начинает формироваться в период времени, соответствующий участку ХП, где наблюдается замедляющийся рост скачка потенциала, сопровождаемый подщелачиванием раствора из-за диссоциации воды на мембране.

Хронопотенциометрия и влияние pH

Для глубокого изучения развития эффектов, сопряженных с концентрационной поляризацией, измерены ХП всех полученных мембран в рас-

творках NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 с концентрацией 0.05 моль-экв/л, сопровождающиеся измерением pH на выходе камеры обессоливания. Значение pH в камере обессоливания зависит от разницы между потоком OH^- ионов, генерируемых на исследуемой мембране, и потоком H^+ ионов, генерируемых на вспомогательной анионообменной мембране МА-40. Когда поток OH^- ионов выше, чем поток H^+ ионов, раствор в камере обессоливания подщелачивается. В другом случае подкисляется. Регистрируемое значение pH является результатом процесса диссоциации воды на анионо- и катионообменных мембранах. Однако, поскольку во всех экспериментах используется одна и та же вспомогательная мембрана МА-40, анализ значений pH обессоливаемого раствора позволяет сравнивать скорость диссоциации воды на разных исследуемых мембранах при одинаковых значениях плотности тока (рис. 8).

В допредельных режимах на мембранах МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 процесс диссоциации воды не наблюдается во всех исследуемых растворах, так как концентрация ионов соли у поверхности мембраны велика. В растворе NaCl процесс диссоциации воды у обедненной поверхности мембрана/раствор в сверхпредель-

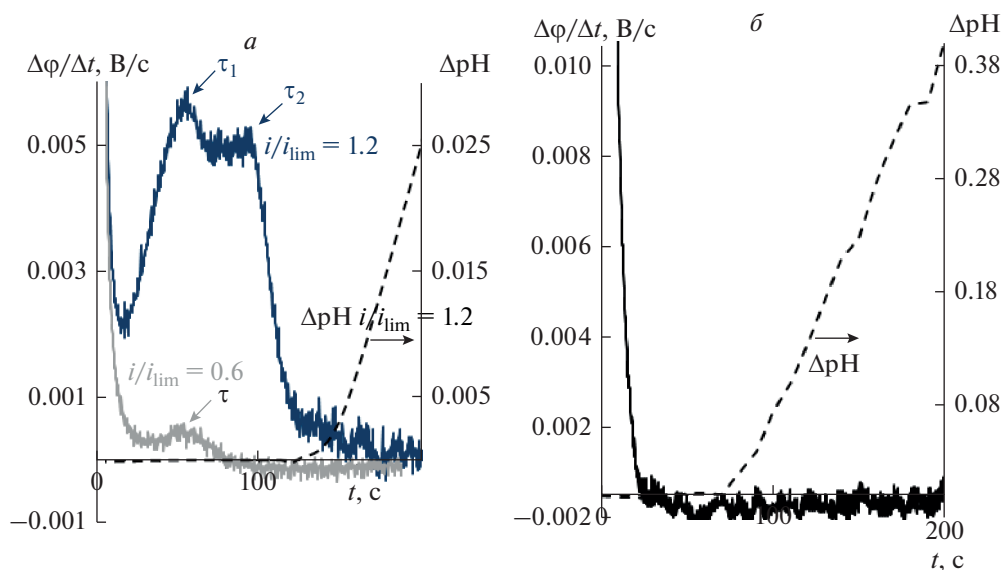


Рис. 9. Дифференциальная ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 при $i/i_{lim} = 0.6, 1.2$ в растворе NaCl (а), при $i = 56 \text{ A/m}^2$ в растворе CaCl_2 (б) и соответствующие им изменения pH в камере обессоливания.

ных токовых режимах для мембран МК-40, МК-40/ПАНИ_1 и МК-40/ПАНИ_2 одинаков (рис. 8а). Однако для мембраны МК-40/ПАНИ_3 мы видим иную картину в растворе NaCl. При плотностях токов выше 20 A/m^2 ($i/i_{lim} = 0.6$) в камере обессоливания заметно небольшое подщелачивание раствора. Как было показано выше, на ВАХ такого композита имеется два предельных тока. При плотности тока 20 A/m^2 ($i/i_{lim} = 0.6$) классическая предельная плотность тока еще не достигнута, однако уже произошло истощение раствора электролита на внутренней биполярной границе между слоем ПАНИ и мембраны, что привело к диссоциации воды на внутренней границе. На дифференциальной ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 при $i/i_{lim} = 0.6$ можно наблюдать появление первого переходного времени (рис. 9а). При достижении предельного тока на мембране МК-40/ПАНИ_3 и до $i = 45 \text{ A/m}^2$ ($i/i_{lim} = 1.5$) в растворе NaCl продолжается подщелачивание раствора. На дифференциальной ХП при данных токовых режимах наблюдается два переходных времени (рис. 9а) и после наступления второго переходного времени в растворе в камере обессоливания увеличивается концентрация OH^- ионов. Таким образом, первое переходное время соответствует истощению внутренней биполярной границы мембраны МК-40/ПАНИ_3, а второе — истощению внешней границы мембрана/раствор. При дальнейшем увеличении плотности тока диссоциация воды на анионообменной мембране МА-40 развивается сильнее, чем на исследуемой мембране, поэтому раствор в камере обессоливания подкисляется.

Раствор CaCl_2 и MgCl_2 в камере обессоливания на исходной мембране МК-40 начинает подкисляться при $i = 40 \text{ A/m}^2$ ($i/i_{lim} = 1.4$) (рис. 8б, 8в). Диссоциация воды на анионообменной мембране МА-40 развивается сильнее, чем на исследуемой мембране МК-40, так как ионогенные группы мембраны МА-40 обладают более высокой каталитической активностью в реакции диссоциации воды по сравнению с ионогенными группами мембраны МК-40 [40]. Поэтому раствор в камере обессоливания подкисляется. В случае раствора NaCl процесс диссоциации воды выражен не так сильно, как в растворе с двухзарядными ионами. Диссоциация воды резко усиливается в этой системе при замещении катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Скорость диссоциации воды на мембране МК-40/ПАНИ_1 выше, чем на мембране МК-40 в растворах CaCl_2 и MgCl_2 , так как раствор в камере обессоливания подкисляется медленнее в системе МК-40/ПАНИ_1/МА-40 по сравнению с системой МК-40/МА-40. Как и ожидалось, скорость диссоциации воды на модифицированных мембранах выше, чем на исходной мембране МК-40 в растворах двухзарядных ионов. Однако на мембране МК-40/ПАНИ_2 скорость диссоциации ниже, чем на мембране МК-40/ПАНИ_1. При этом в случае мембраны МК-40/ПАНИ_3 раствор, выходящий из камеры обессоливания, начинает подщелачиваться уже при $i = 20 \text{ A/m}^2$ (рис. 8б, 8в) в растворах CaCl_2 и MgCl_2 в отличие от мембран с меньшим временем модифицирования.

Сильная диссоциация воды на внутренней биполярной границе в растворах CaCl_2 и MgCl_2 при-

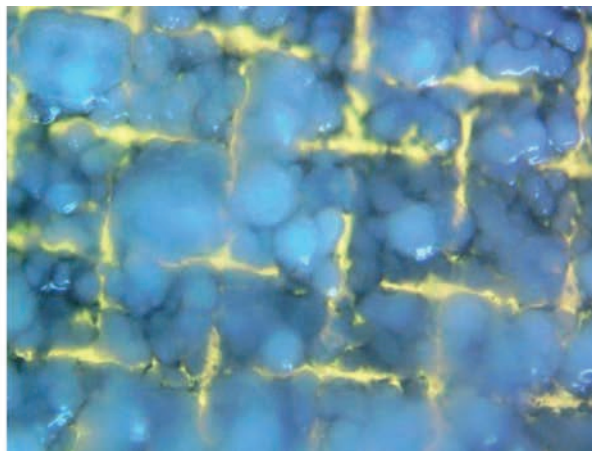
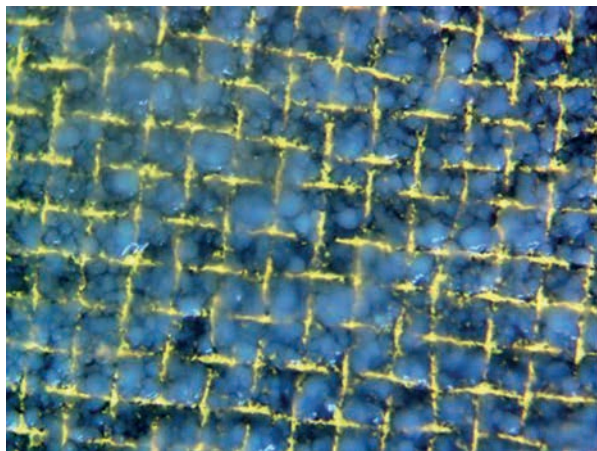


Рис. 10. Оптические изображения осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности мембраны МК-40/ПАНИ_3 после проведенных экспериментов в растворе MgCl_2 .

водит к возникновению потока OH^- -ионов, который в свою очередь может индуцировать эффект экзальтации [41], который в свою очередь не позволит достичь снижения концентрации электролита в диффузионном слое, которое соответствует наступлению предельного состояния на внешней границе мембрана/раствор электролита. Как видно из дифференциальной ВАХ (рис. 7б), предельное состояние на внешней границе мембрана/раствор не наступает, что подтверждает данное предположение. На дифференциальной ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 в растворе как CaCl_2 (рис. 9б), так и MgCl_2 даже при относительно высоких плотностях тока не зарегистрировано переходного времени, однако при этом наблюдается довольно интенсивное подщелачивание раствора в камере обессоливания. При дальнейшем увеличении плотности тока в растворе CaCl_2 наблюдается подщелачивание раствора в камере обессоливания до pH 7.5, в то время как в растворе MgCl_2 значение pH не превышает 6.5 в области плотностей токов выше $i = 40 \text{ А/м}^2$ (рис. 8б, 8в). После экспериментов в растворе MgCl_2 на мембране МК-40/ПАНИ_3 был обнаружен осадок (рис. 10). Появление OH^- ионов, генерируемых у поверхности мембрана МК-40/ПАНИ_3/раствор MgCl_2 , приводит к образованию кристаллов осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поэтому подщелачивание раствора в этом случае не такое заметное, как в случае с системой МК-40/ПАНИ_3/раствор CaCl_2 . Это связано с большей растворимостью гидроксида кальция по сравнению с гидроксидом магния: произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при $T = 25^\circ\text{C}$ составляет $1.8 \times 10^{-11} \text{ моль}^3/\text{л}^3$, а для $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 6 \times 10^{-6} \text{ моль}^3/\text{л}^3$ [42].

Числа переноса противоионов в мембране

Для определения чисел переноса хронопотенциометрическим методом по уравнению (2) необходимо знать кажущуюся долю проводящей поверхности мембраны (ϵ). Кажущаяся доля проводящей поверхности рассчитана для всех мембран в растворе NaCl . В дальнейших расчетах предполагается, что она не меняется в растворах других электролитов. Переходные времена определены из хронопотенциограмм в дифференциальной форме, а числа переноса катионов в мембране определены потенциометрическим методом по уравнению (3). Полученное значение ϵ в дальнейшем использовано для расчета чисел переноса в растворах CaCl_2 и MgCl_2 .

Как видно из табл. 2, примерно 73% от всей рабочей поверхности мембраны МК-40 является проводящей. При небольшом количестве ПАНИ на поверхности мембраны МК-40 кажущаяся доля проводящей поверхности растет для обеих ориентаций композита. При увеличении времени синтеза ПАНИ на поверхности мембраны (свыше 3-х ч) снижаются доля проводящей поверхности модифицированной стороны мембраны и число переноса ионов Na^+ в мембране.

После определения кажущейся доли проводящей поверхности исследуемых образцов рассчитаны числа переноса противоионов в растворах CaCl_2 и MgCl_2 . По данным серии ХП исследуемых мембран для каждого индивидуального раствора построены зависимости τ от $(C_0/i)^2$ (рис. 11). Коэффициент угла наклона кривой в соответствующем растворе использован для расчета числа переноса по уравнению (2) в растворах CaCl_2 и MgCl_2 .

Как видно из табл. 3 число переноса противоиона в катионообменной мембране МК-40 сни-

Таблица 2. Потенциометрические числа переноса ионов Na^+ и кажущаяся доля проводящей поверхности мембран при различной ориентации мембран к потоку противоионов

Мембрана	t_i^{app} (мод ст)	t_i^{app} (немод ст)	ϵ (мод ст)	ϵ (немод ст)
МК-40	0.952 ± 0.017		0.729 ± 0.025	
МК-40/ПАНИ_1	0.957 ± 0.013	0.965 ± 0.015	0.907 ± 0.023	0.941 ± 0.024
МК-40/ ПАНИ_2	0.937 ± 0.014	0.941 ± 0.016	0.921 ± 0.023	0.935 ± 0.023
МК-40/ ПАНИ_3	0.863 ± 0.015	0.885 ± 0.012	0.685 ± 0.017	0.836 ± 0.021

Таблица 3. Числа переноса катионов в мембране при различной ориентации мембран к потоку противоионов

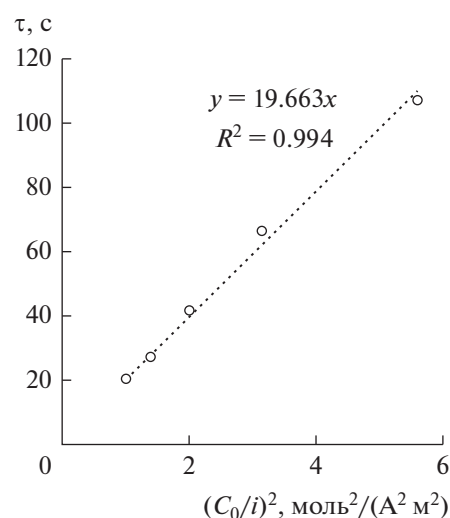
Мембрана	$\bar{t}_{\text{Ca}^{2+}}$ (мод ст)	$\bar{t}_{\text{Ca}^{2+}}$ (немод ст)	$\bar{t}_{\text{Mg}^{2+}}$ (мод ст)	$\bar{t}_{\text{Mg}^{2+}}$ (немод ст)
МК-40	0.897 ± 0.034		0.906 ± 0.034	
МК-40/ПАНИ_1	0.967 ± 0.025	0.970 ± 0.025	0.939 ± 0.025	0.976 ± 0.025
МК-40/ПАНИ_2	0.965 ± 0.024	0.975 ± 0.025	0.955 ± 0.024	0.965 ± 0.024
МК-40/ПАНИ_3	—	0.971 ± 0.025	—	0.971 ± 0.025

жается в ряду Na^+ (0.952) > Mg^{2+} (0.906) > Ca^{2+} (0.897). По данным Деминой и соавторов [43] количество электролита, сорбированного мембраной МК-40, увеличивается при переходе от однозарядного к двухзарядному противоionsу: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Чем выше доннановская сорбция, тем больше количество коионов присутствует в мембране и тем ниже ее селективность. Адекватность определения ЧП методом хронопотенциометрии для исходной мембраны МК-40 позволяет применить этот метод для оценки селективности полученных композитных мембран.

Для мембран с временем модифицирования ПАНИ менее 3 ч наблюдается повышение чисел переноса Mg^{2+} и Ca^{2+} (табл. 3). На хронопотенциограммах композита МК-40/ПАНИ_3 при ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов не зарегистрировано появление переходного времени в растворе CaCl_2 (рис. 12). Поэтому рассчитать числа переноса катионов Ca^{2+} не представляется возможным. Хронопотенциограммы композита МК-40/ПАНИ_3 в растворе MgCl_2 имеют такой же вид, как и в растворе CaCl_2 , однако присутствует небольшой перегиб (рис. 12), который может быть связан с появлением осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности мембраны (рис. 10).

Увеличение времени синтеза ПАНИ на поверхности ионообменной мембраны до 3 ч приводит к снижению чисел переноса однозарядных катионов и увеличению чисел переноса двухза-

рядных катионов. Однако при дальнейшем увеличении времени синтеза ПАНИ получают образцы с ярко выраженной биполярной границей, образующейся на стыке ионообменной смолы и полианилина. Числа переноса однозарядных катионов в такой композитной мембране уменьшаются. В растворах с двухзарядными катионами в процесс переноса ионов через композитную мем-

**Рис. 11.** Зависимость τ от C_0/i , полученная для мембраны МК-40 в 0.05 М NaCl, для определения кажущейся доли проводящей поверхности.

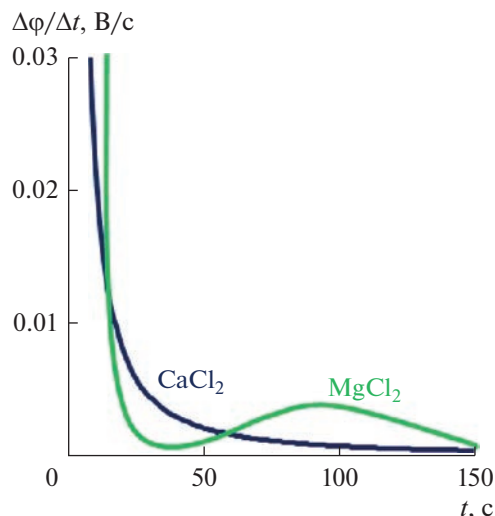


Рис. 12. Дифференциальная ХП для мембраны МК-40/ПАНИ_3 модифицированной стороной к потоку противоионов при $i = 42 \text{ А/м}^2$ в растворах CaCl_2 и MgCl_2 . Мембрана находится в горизонтальном положении.

брану вовлекаются ионы водорода и гидроксила, образующиеся в области пространственного заряда на внутренней биполярной границе. Ионы H^+ и OH^- препятствуют переносу через мембрану двухзарядных ионов в большей степени, чем однозарядного иона Na^+ . При этом согласно эффекту Доннана, нанесение на поверхность катионообменной мембраны положительно заряженного слоя приводит к электростатическому отталкиванию катионов, перемещающихся по полю через мембрану. Ионы с большим зарядом отталкиваются от поверхности композитной мембраны с большей силой, чем в случае однозарядных ионов. Можно предположить, что формирование плотного слоя ПАНИ на поверхность мембран приводит также к уменьшению размеров дефектов поверхности на стыке между зерном ионообменной смолы и полиэтилена. При этом может проявляться ситовый эффект, который будет способствовать транспорту ионов с меньшим радиусом в гидратированном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия композитных ионообменных мембран на основе гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и полианилина. С увеличением времени синтеза полианилина наблюдается увеличение интенсивности окраски композитов и их толщины, что указывает на увеличение количества полианилина в образцах. Процесс синтеза полианилина на поверхности мембраны сопровождался регистрацией хронопотенциограмм и pH

раствора, выходящего из камеры обессоливания, что позволило определить время, необходимое для получения образца с плотным слоем полианилина, которое составило не менее трех часов. Именно в это время на хронопотенциограмме наблюдается резкий рост скачка потенциала, обусловленный появлением значительного слоя полианилина, обладающего более высоким сопротивлением по сравнению с исходной мембраной МК-40. Увеличение времени модифицирования мембраны приводит к возникновению реакции диссоциации воды на межфазной границе мембрана/раствор в допредельном токовом режиме, что говорит об изменении электрохимических свойств композита.

Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследованы исходная катионообменная мембрана МК-40 и полученные на ее основе композиты в растворах NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 в той же проточной электродиализной ячейке, в которой были получены образцы. Для образца, модифицированного в течение 1.5 ч, при его ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов обнаружено повышение проводимости и величины предельного тока в исследуемых растворах по сравнению с исходной мембраной. Изменения параметров вольтамерных кривых композитов в сверхпредельных токовых режимах связаны с развитием диссоциацией воды у обедненной границы мембрана/раствор, которая усиливается с увеличением времени синтеза полианилина. Впервые обнаружено наличие двух предельных токов для композита, полученного на основе гетерогенной мембраны, и определено время синтеза полианилина, необходимое для получения композита с ярко выраженной асимметрией транспортных свойств, которое составило 5 ч. На вольтамерной кривой при ориентации композита МК-40/ПАНИ_3 модифицированной стороной к потоку противоионов в растворе NaCl наблюдается два предельных тока. Показано, что первый псевдо-предельный ток обусловлен обеднением внутренней биполярной границы, образующейся между слоем полианилина, обладающим слабыми анионообменными свойствами, и катионообменной мембраной. Второй предельный тока является “классическим” предельным током, вызванным обеднением концентрации ионов на внешней межфазной границе мембрана/раствор. Выявлено, что вольтамерные характеристики такого композита зависят от природы электролита. В растворах CaCl_2 и MgCl_2 на вольтамерной кривой композита МК-40/ПАНИ_3 при ориентации модифицированной стороной к потоку противоионов наблюдается появление только псевдо-предельного тока, сопряженного с увеличением скорости диссоциации воды на внутренней биполярной границе по сравнению с раствором NaCl .

Числа переноса противоионов в исходной мембране и композитах на ее основе были определены хронопотенциометрическим методом. Увеличение времени синтеза полианилина на поверхности ионообменной мембраны до 3 ч приводит к снижению чисел переноса однозарядных катионов и увеличению чисел переноса двухзарядных катионов. Однако при дальнейшем увеличении времени модифицирования из-за формирования в мембране ярко выраженной биполярной границы, появляющиеся на ней ионы водорода и гидроксила, преимущественно переносятся через мембрану, препятствуя прохождению двухзарядных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , в большей степени, чем Na^+ , что делает полученные образцы перспективными для применения в процессах электродиализного разделения одно- и двухзарядных ионов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaqub M., Nguyen M.N., Lee W. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 844. P. 157081.
2. Mir N., Bicer Y. // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 289. P. 112496.
3. Stillwell A.S., Webber M.E. // *Water*. 2016. V. 8. P. 601.
4. Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 380. P. 122231.
5. Ezugbe E.O., Rathilal S. // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 89.
6. Oren Y., Korngold E., Daltrophe N., Messalem R., Volkman Y., Aronov L., Weismann M., Bouriakov N., Glueckstern P., Gilrona J. // *Desalination*. 2010. V. 261. P. 321.
7. Zhang Y., Ghyselbrecht K., Vanherpe R., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. // *J. Environ. Manage.* 2012. V. 107. P. 28.
8. Subramani A., Jacangelo J.G. // *Sep. Pur. Tech.* 2014. V. 122. P. 472.
9. Jiang C., Wang Y., Zhang Z., Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 450. P. 323.
10. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 1606.
11. Sata T. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. P. 1063.
12. Ying J., Lin Y., Zhang Y., Jin Y., Matsuyama H., Yu J. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 446. P. 137076.
13. Pan J., Zhao L., Yu X., Dong J., Liu L., Zhao X., Liu L. // *Chin. Chem. Lett.* 2022. V. 33. P. 2757.
14. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
15. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 490. P. 301.
16. Pang X., Yu X., He Y., Dong S., Zhao X., Pan J., Runnan, Zh., Liu L. // *Sep. Pur. Tech.* 2021. V. 270. P. 118768.
17. Compana V., Riande E., Fernandez-Carretero F.J., Berezina N.P., Sytcheva A.A.-R. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. P. 255.
18. Kumar M., Khan M.A., Othman Z.A.A., Siddiqui M.R. // *Desalination*. 2013. V. 325. P. 95.
19. Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G., Van Gerven T., Van der Bruggen B. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 158. P. 64.
20. Luo T., Abdu S., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 555. P. 429.
21. Stránská E. // *Desalin. Water Treat.* 2015. V. 56. P. 3220.
22. Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Долгополов С.В., Тимофеев С.В. // *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 5. С. 283–300. [англоязычная версия: Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgoplov S.V., Timofeev S.V. // *Rus. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 505.]
23. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // *Adv. Colloid. Interfac.* 2021. V. 293. P. 102439.
24. Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 191. P. 255.
25. Mareev S.A., Nichka V.S., Butylskii D.Y., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V.V. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 13113.
26. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. // *Информационно-аналитический журн. "Мембраны"*. 1999. № 4. С. 6.
27. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. P. 101.
28. Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. // *Synth. Metals*. 2020. V. 261. P. 116292.
29. Robinson R.A., Stocks R.H. *Electrolyte Solutions*. N.Y.: Dover Publ., 2002. 608 p.
30. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 443. P. 181.
31. Berezina N.P., Kubaisy A.A., Timofeev S.V., Karpenko L. // *J. Solid State Electrochem.* 2007. V. 11. P. 378.
32. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 114502.
33. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. Fluids* 2. 2017. P. 093702.
34. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1266. [англоязычная версия: Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Uzenova A.M., Pourcelly G. // *Rus. J. Electrochem.* 2017. V. 53. P. 1122.]
35. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet Ch., D. Lasaad, Nikonenko V. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. P. 973.
36. Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Dammak L., Larchet C., Grande D., Kononenko N.A. // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 183.
37. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. // *Desalination*. 2018. V. 434. P. 121.

38. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Суста Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 325. [англоязычная версия: *Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Susta Ph., Pourcelly G., Larshe K.* // *Rus. J. Electrochem.* 2007. V. 43. P. 307.]
39. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117544.
40. Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // *Russ. Chem. Rev.* 1988. V. 57. P. 801.
41. Kharkats Yu.I. // *Elektrokhimiya.* 1985. V. 21. P. 974.
42. Sillen L.G., Martell A.E. *Stability Constants of Metal-ion Complexes.* L.: Chem. Society, 1964.
43. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И. // Коллоидный журн. 2020. Т. 82. С. 148. [англоязычная версия: *Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Zabolotskiy V.I.* // *Colloid J.* 2020. V. 82. P. 108.]

Electrochemical Investigation of Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Modified by Polyaniline in Solutions of Monovalent and Divalent Cations

M. A. Brovkina^{1, *}, N. A. Kutenko¹, and N. V. Loza¹

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia

*e-mail: andreeva_marina_90@bk.ru

A series of composite ion-exchange membranes based on a heterogeneous cation-exchange MK-40 membrane and polyaniline was obtained under the conditions of electrodiffusion of a monomer and an oxidizing agent. The process of polyaniline synthesis on the membrane surface was accompanied by the registration of chronopotentiograms and the pH of the solution leaving the desalination compartment. The initial MK-40 cation-exchange membrane and the composites based on it were studied by voltammetry and chronopotentiometry in NaCl, CaCl₂, and MgCl₂ solutions in the same electrodialysis flow cell in which the composites were obtained. To calculate the transport numbers of counterions in membranes in CaCl₂ and MgCl₂ solutions by the chronopotentiometric method, the apparent fraction of the conducting membrane surface in the NaCl solution was calculated based on experimental data on the potentiometric transport numbers of counterions in the membrane. The conditions for the synthesis of polyaniline on the surface of a heterogeneous MK-40 membrane, leading to the preparation of samples with selectivity to singly charged ions, are revealed.

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, current–voltage characteristic, chronopotentiogram, transport numbers

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. Вольфкович^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 CMH 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 продолжительно-

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 Axiosam 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) определяли 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 появлялись 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, исключаящий переходы ПАНИ из одной формы в дру-

гую в результате изменения pH 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-

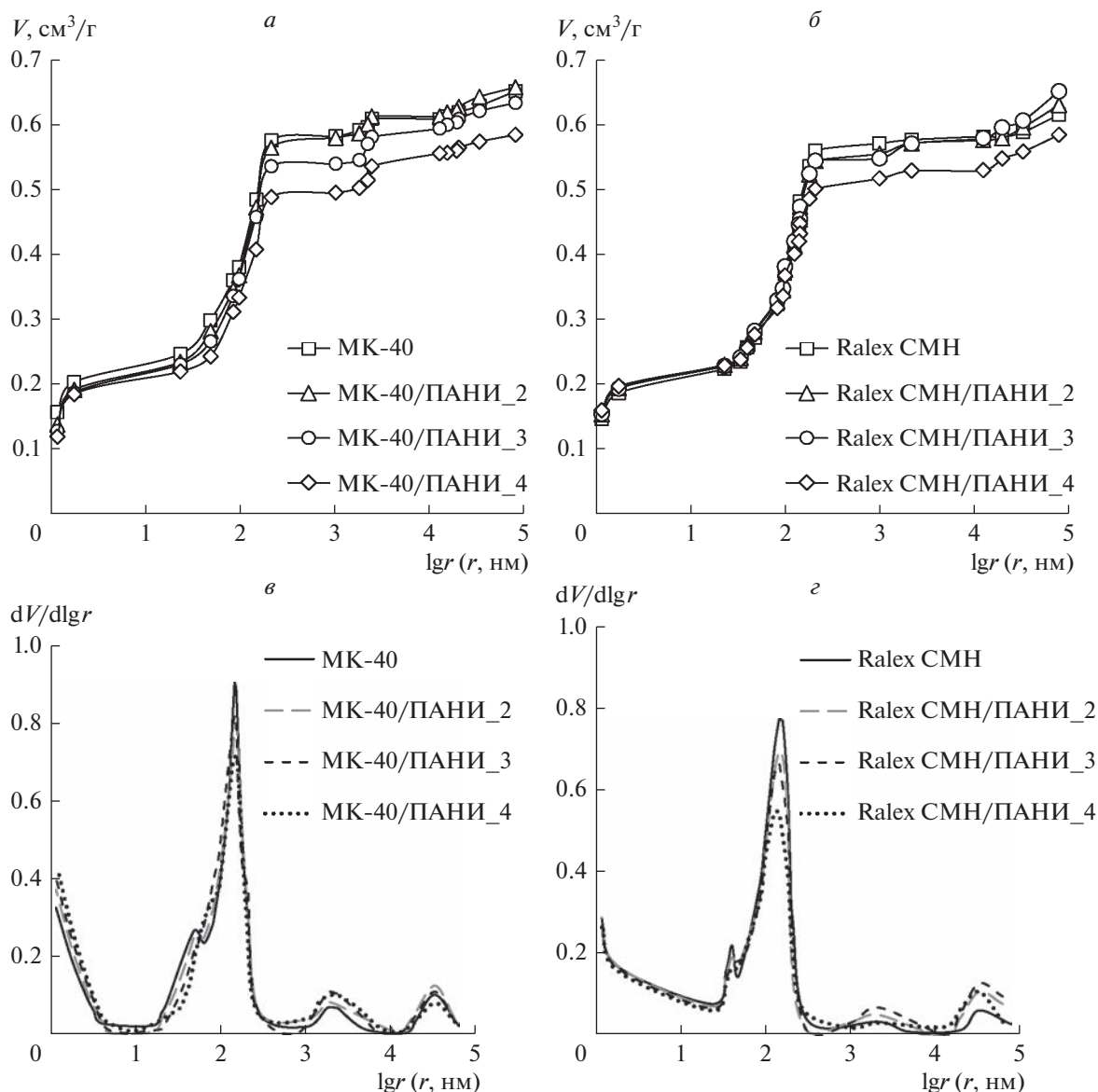


Рис. 1. Интегральные (*a*, *б*) и дифференциальные (*в*, *г*) порометрические кривые для мембран МК-40 (*a*, *в*) и Ralex CMH (*б*, *г*) и композитов с ПАНИ на их основе.

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 , см ³ /г	S , м ² /г	L , 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-

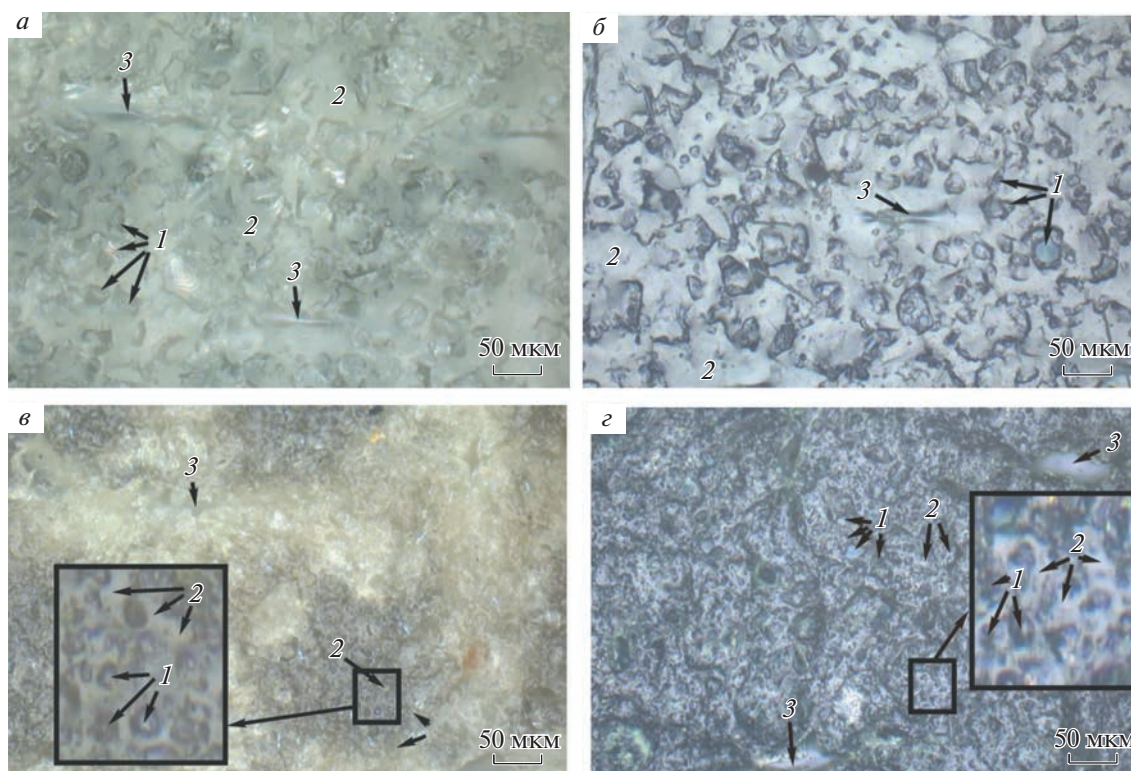


Рис. 2. Изображения поверхности исходных (а, в) и модифицированных в течение 2 ч (б, г) мембран МК-40 (а, б) и Ralex СМН (в, г). 1 – Зерна ионообменной смолы; 2 – полиэтилен; 3 – армирующая ткань.

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, имеющих 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. 3з). 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.

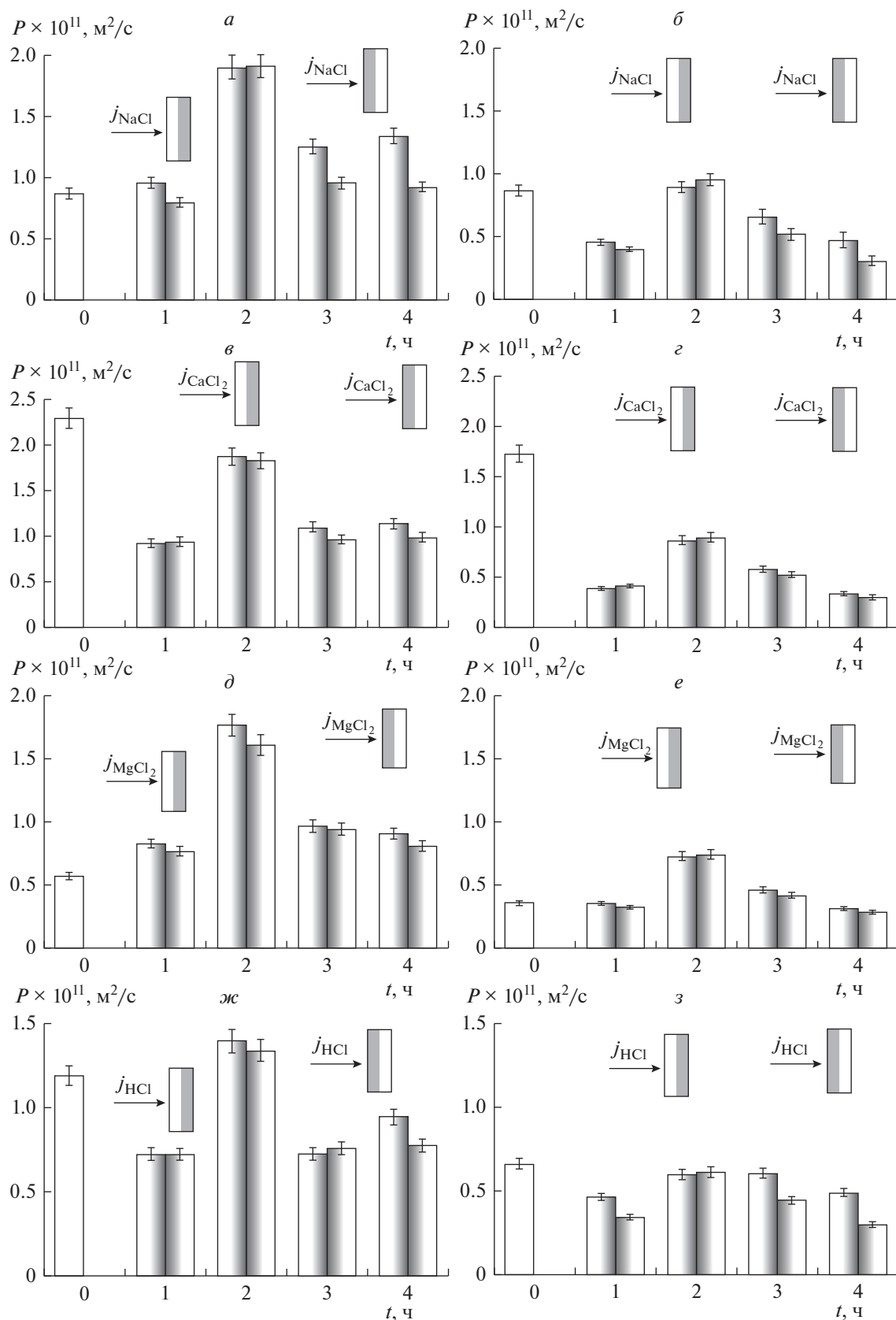


Рис. 3. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости исходных и модифицированных мембран МК-40 (а, в, д, ж) и Ralex CMH (б, г, е, з) в 0.5 моль-экв./л растворах хлоридов натрия (а, б), кальция (в, г), магния (д, е) и соляной кислоты (ж, з). Сторона ПАНИ обозначена серым цветом. На оси абсцисс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

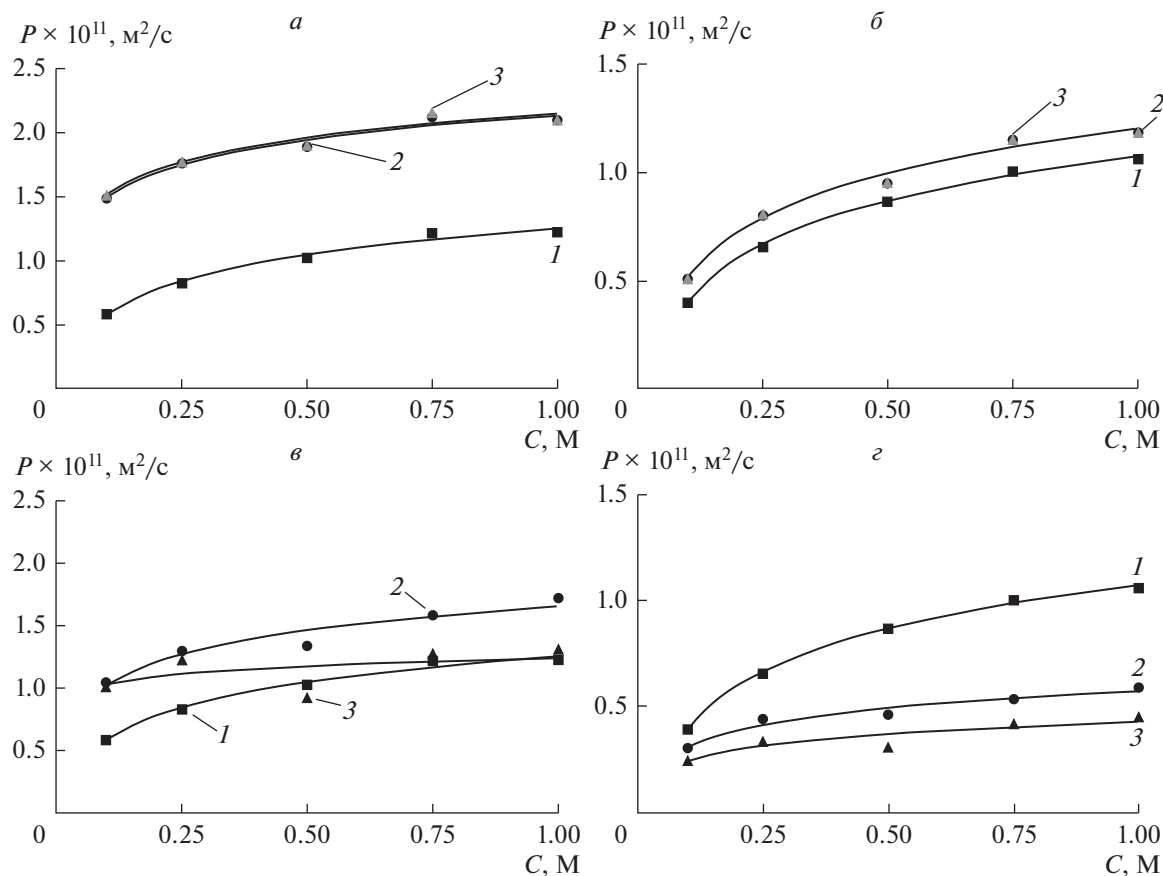


Рис. 4. Концентрационные зависимости P в растворе NaCl образцов мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г), модифицированных в течение 2 (а, б) и 4 (в, г) часов: 1 – исходная мембрана; 2, 3 – модифицированные мембраны; ориентация мембраны к потоку электролита: 2 – исходной стороной, 3 – модифицированной 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_{sol}/P_w уменьшается с ростом концентрации диффундирующего раствора NaCl. Так для образца Ralex CMH/ПАНИ_4 значение P_{sol}/P_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-

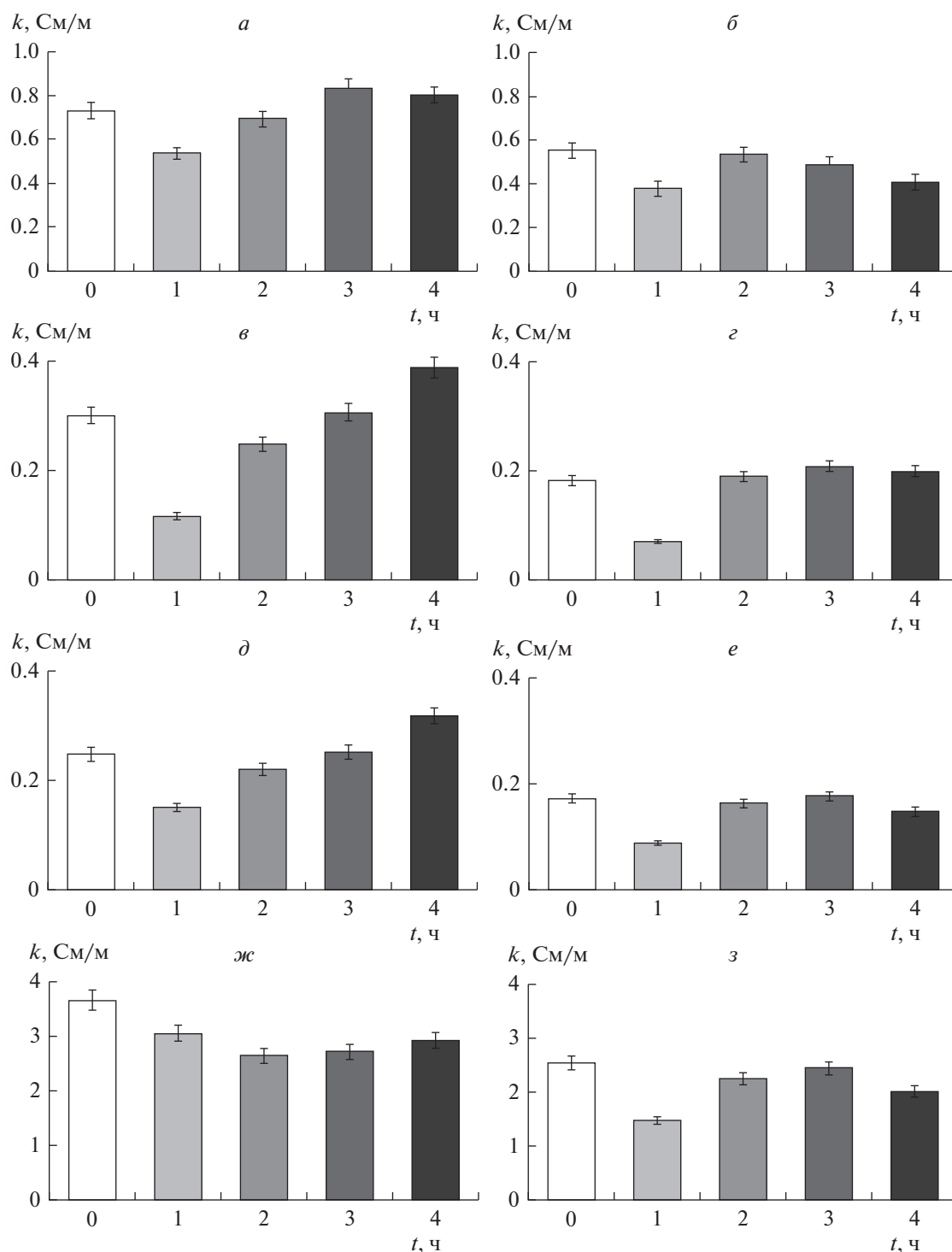


Рис. 5. Удельная электропроводность исходных и модифицированных мембран МК-40 (а, в, д, ж) и Ralex CMH (б, г, е, з) в растворах NaCl (а, б), CaCl_2 (в, г), MgCl_2 (д, е) и HCl (ж, з) с концентрацией 0.5 моль-экв./л в зависимости от времени модифицирования: 0 – исходный образец, 1–4 – номер образца соответствует 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 CMH и ПАНИ увеличение времени синтеза свыше 1 ч приводит к увеличе-

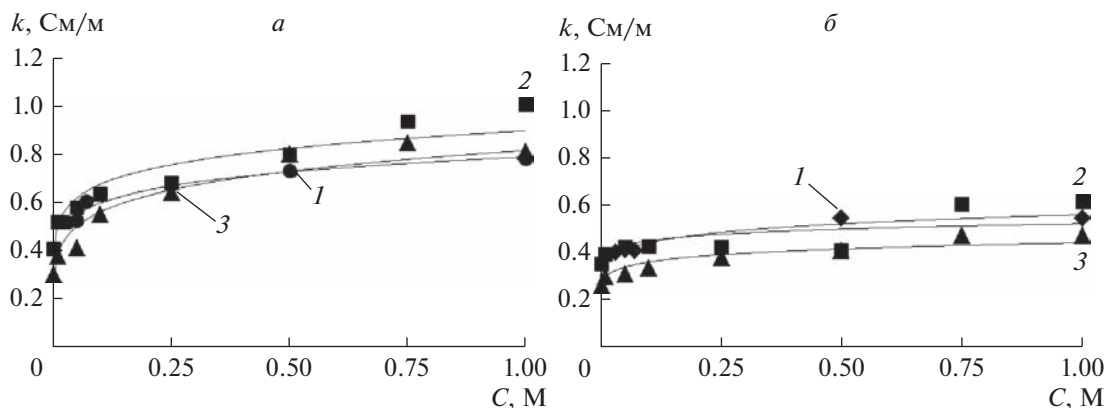


Рис. 6. Концентрационные зависимости κ_m в растворе NaCl для мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) и композитов на их основе: 1 — исходные мембраны; 2, 3 — модифицированные в течение 2 и 4 ч соответственно.

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 κ_m на 15–25% по сравнению с исходной мембраной.

Как и ожидалось, самые высокие значения κ_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 κ_m исходных мембран и композитов с одинаковым временем модифицирования показало, что во всех случаях κ_m мембран МК-40 выше, чем Ralex CMH.

Для обеих мембран, модифицированных в течение 2 и 4 ч, были измерены концентрационные зависимости κ_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 κ_m сопоставимы со значениями, характерными для исходной мембраны, а для образца МК-40/ПАНИ_2 концентрационная зависимость κ_m лежит несколько выше. В случае композитов на основе мембраны Ralex CMH и ПАНИ концентрационные зависимости κ_m совпадают для исходной мембраны и образца Ralex CMH/ПАНИ_2, в то время как для композита Ralex CMH/ПАНИ_4 наблюдаются более низкие значения κ_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	$G \times 10^{16},$ $\text{м}^5 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	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.

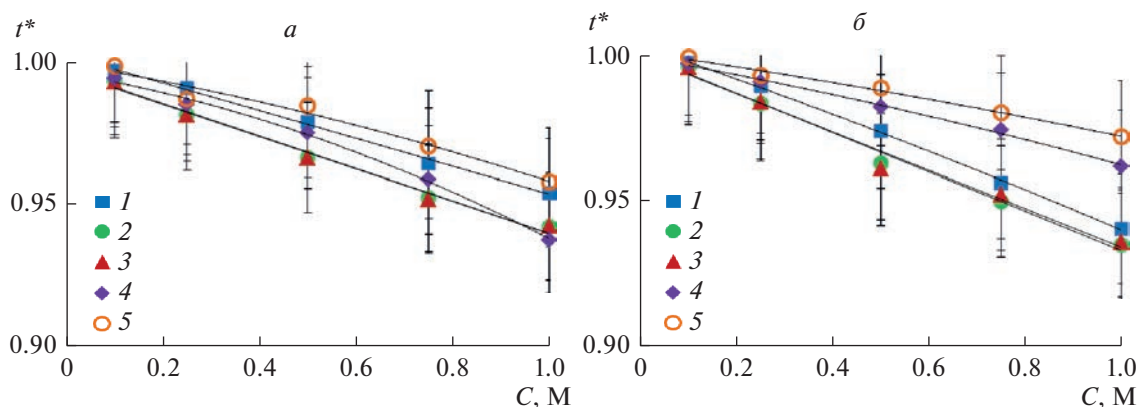


Рис. 7. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов Na^+ в исходных (1) и модифицированных ПАНИ (2–5) мембранах МК-40 (а) и Ralex СМН (б) (время модифицирования образца: 2, 3 – 2 ч, 4, 5 – 4 ч; ориентация к потоку электролита: 2, 4 – исходной стороной, 3, 5 – модифицированной стороной).

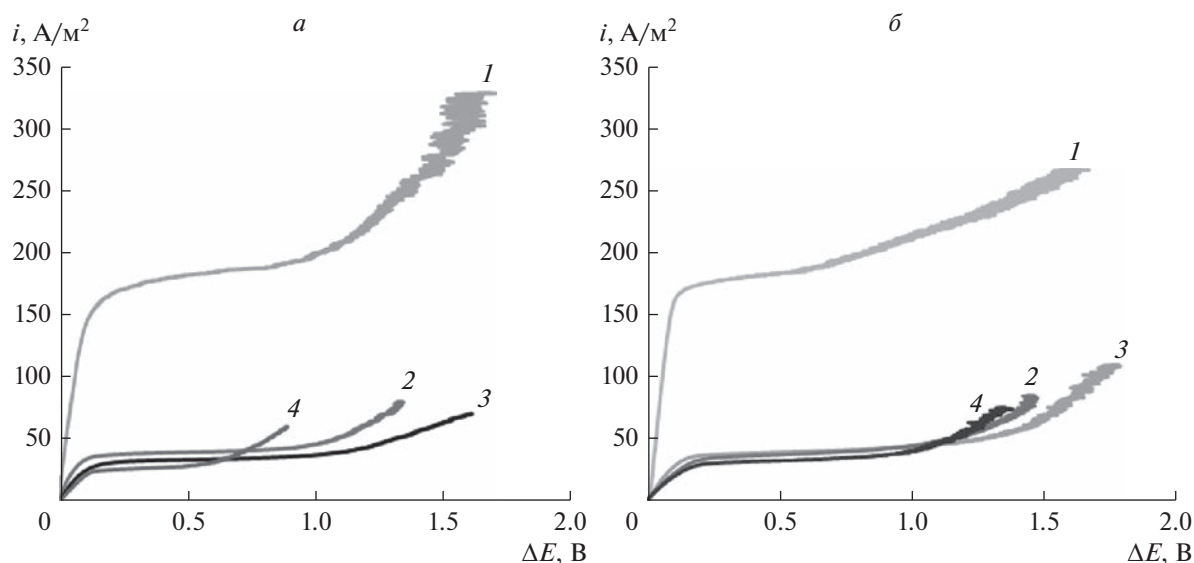


Рис. 8. ВАХ мембраны МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в растворах 0.05 моль-экв./л HCl (1), NaCl (2), CaCl₂ (3), MgCl₂ (4).

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

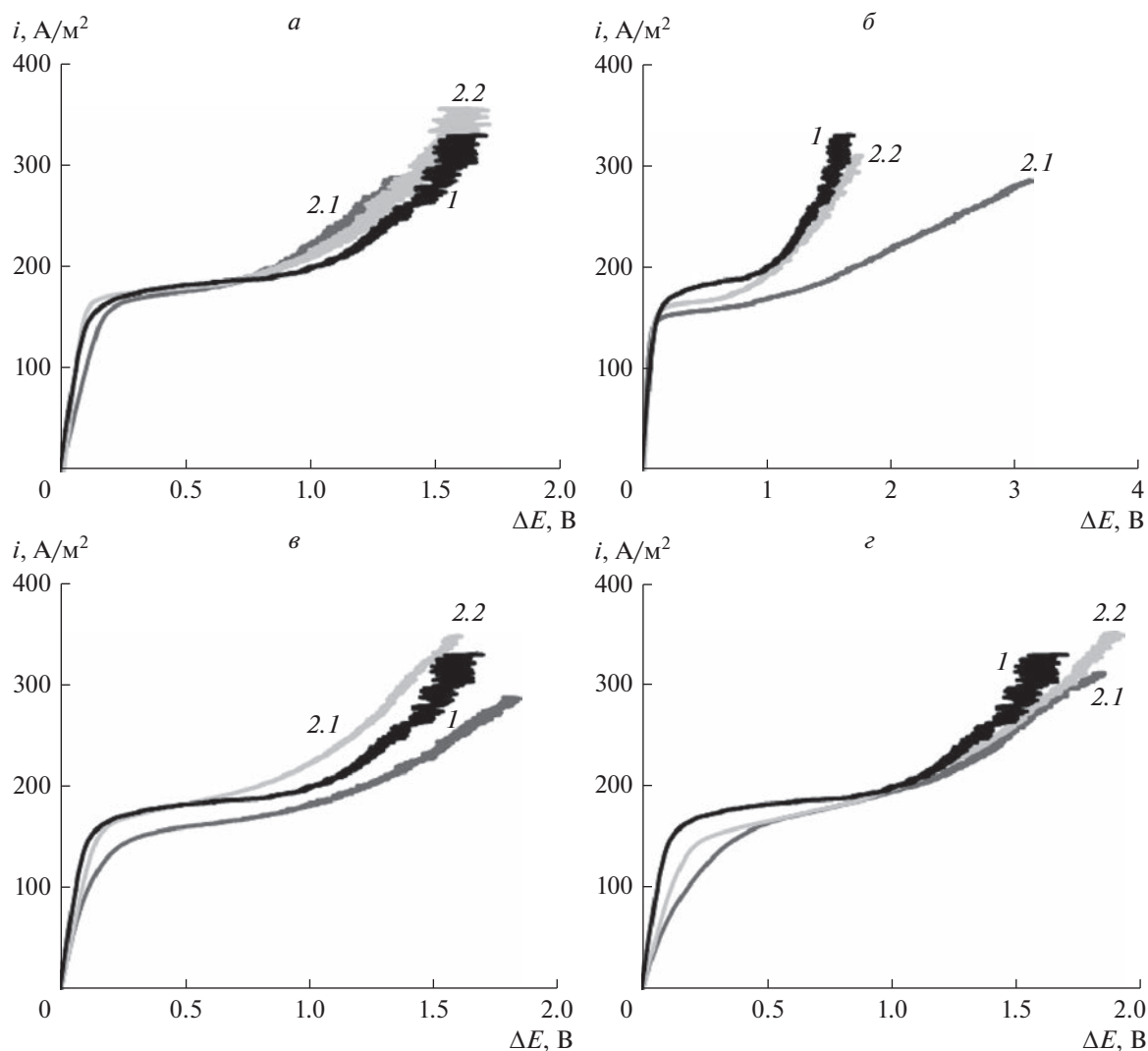


Рис. 9. ВАХ исходной (1) и модифицированных ПАНИ (2.1 и 2.2) мембран МК-40 в растворе 0.05 М НСl, измеренные при разной ориентации к потоку противоионов: модифицированной стороной (2.1) и немодифицированной стороной (2.2). Время контакта с раствором окислителя при получении композитов составляло: а – 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 MgCl_2 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

компози́тов 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 компози́тов 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

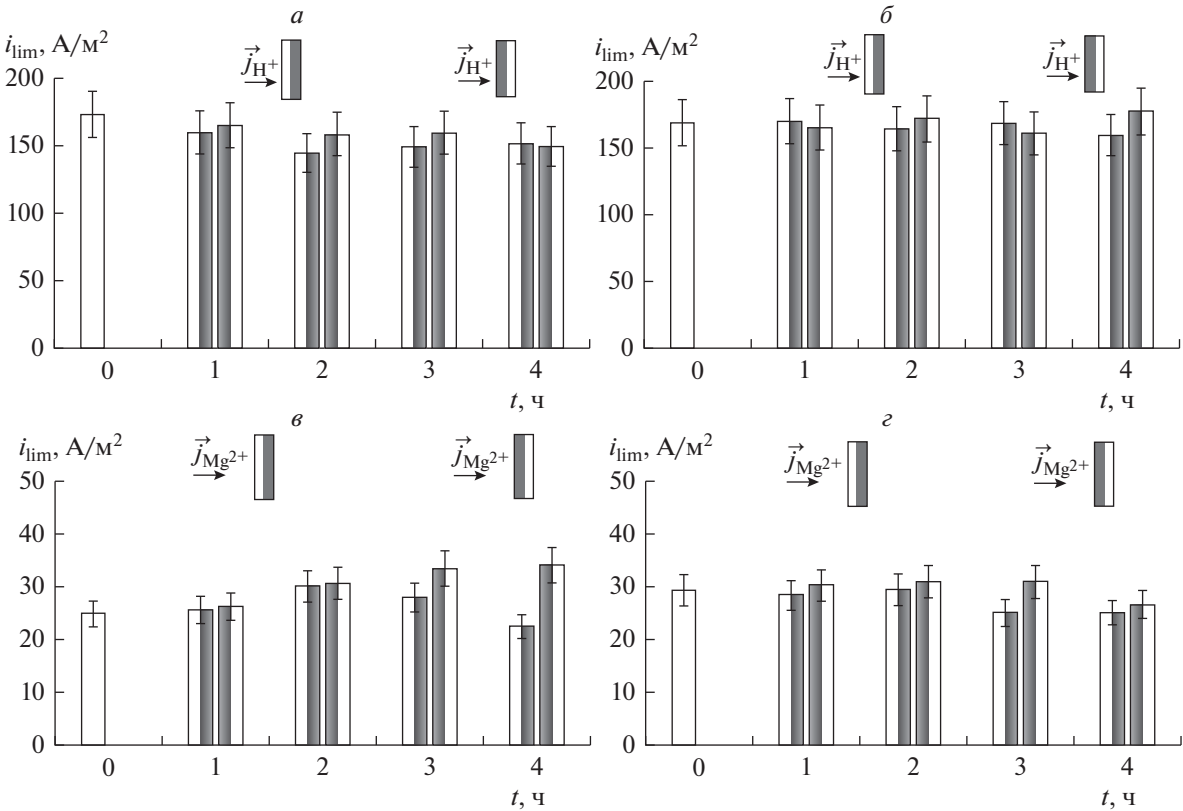


Рис. 10. Зависимость плотности предельного тока от времени модифицирования для мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г) в растворе 0.05 M HCl (а, б) и 0.025 M MgCl₂ (в, г), на оси x указано время модифицирования. Сторона ПАНИ обозначена серым цветом.

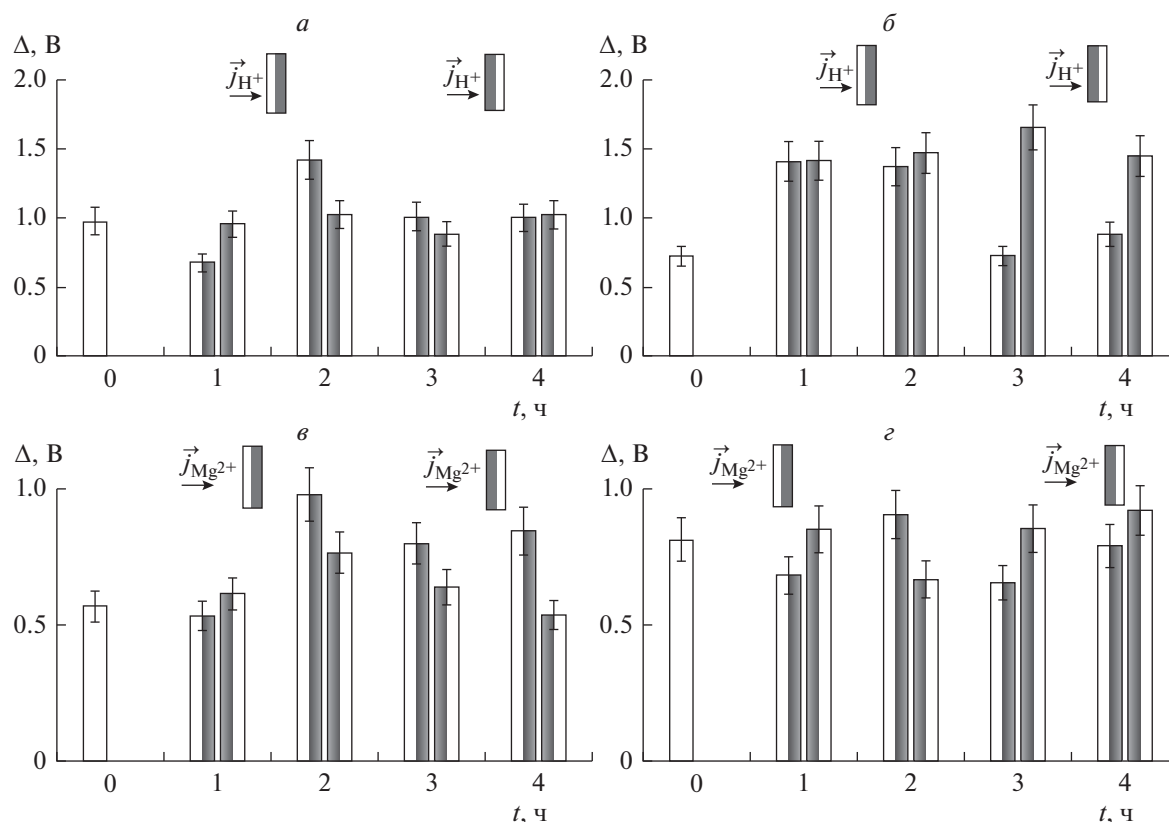


Рис. 11. Зависимость протяженности плато предельного тока от времени модифицирования для мембран МК-40 (а, в) и Ralex CMH (б, г) в растворе 0.05 М HCl (а, б) и 0.025 М MgCl₂ (в, г), номер на оси x соответствует времени модифицирования.

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 приводить 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., Yaroslavl'tsev 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. Butyl'skii 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., Shkirskaia 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., Yaroslavl'tsev A.B., Kuleshova V.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. № 6. P. 411.]

14. Ben Jadi S., El Guerraf A., Kiss A., El Azrak A., Bazzoui E.A., Wang R., Martins J.I., Bazzoui M. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1551.
15. Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaia 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., Shkirskaia 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., Shkirskaia S.A., Kolehko 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. Belloñ 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., Уртенев 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. // Russ. 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 electrodialysis desalination of multicomponent solutions.

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

УДК 541.64:539.199

ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН) *цис*-ОБОГАЩЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ – МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ БУТАН/МЕТАН КАК КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. В. П. Макрушин^а, А. А. Коссов^а, И. С. Левин^а, Д. А. Безгин^а,
Д. А. Сырцова^а, С. М. Матсон^{а, *}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: matson@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В настоящей работе впервые проведено исследование проницаемости индивидуальных низших углеводородов и в смеси C_1/C_4 для пленок на основе ПТМСП нового *цис*-обогащенного конфигурационного состава (содержание *цис*-звеньев в образцах составило 80 и 90%). Проницаемость по метану свежеприготовленных и выдержанных на воздухе в течение месяца пленок *цис*-регулярного ПТМСП (90% *цис*-звеньев) выше соответствующих значений пленок ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 80%. Данные РСА указывают на более рыхлую упаковку *цис*-регулярного ПТМСП. Введение антиоксиданта Irganox 1076 в пленки ПТМСП приводит к снижению начального уровня потока метана. В то же время проницаемость пленок с добавлением Irganox 1076 во времени (в течение 1 мес.) значительно медленнее снижается по сравнению с пленками без добавления антиоксиданта. Проницаемость индивидуальных низших углеводородов через пленки ПТМСП без и с добавлением Irganox 1076 возрастает в ряду $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$. Значение фактора разделения в смеси *n*-бутан/метан достигает 33, что почти в 7 раз выше селективности для индивидуальных компонентов. Высокий уровень проницаемости *n*-бутана *цис*-обогащенных ПТМСП сохраняется минимум в течение месяца хранения пленок на воздухе.

Ключевые слова: поли(1-триметилсилил-1-пропин), полимеры с высокой долей свободного объема, проницаемость смешанных газов, селективность разделения смеси газов

DOI: 10.31857/S2218117223030069, EDN: EРVMLN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стоит проблема выделения углеводородов C_{3+} из различных углеводородсодержащих смесей, в частности, природного и попутного нефтяного газов. Использование неочищенного природного газа в качестве топлива является нежелательным, поскольку может приводить к образованию газового конденсата внутри трубопроводов, а также к преждевременному износу газового оборудования [1]. Более тяжелые углеводороды, например, *n*-бутан, являются ценными компонентами для химической промышленности, что также обуславливает необходимость их выделения из углеводородного сырья.

Для решения этой проблемы может применяться криогенный метод, основанный на охлаждении газовой смеси до -40°C с последующим выделением указанных углеводородов из образующегося конденсата путем фракционной перегонки. Альтернативу данному дорогостоящему методу могут составлять процессы мембранного

разделения, требующие меньших энергетических затрат.

Согласно анализу данных по проницаемости низших углеводородов, в т.ч. *n*-бутана и метана, представленных в литературе, мембранные материалы могут быть разделены на две основные группы: 1) полимеры с преимущественной проницаемостью по легким газам и 2) полимеры с преимущественной проницаемостью по низшим углеводородам. В первом случае селективность разделения в пользу метана $CH_4/C_4H_{10} > 1$, а во втором — обратная селективность разделения в пользу *n*-бутана, т.е. $CH_4/C_4H_{10} < 1$. Первую группу составляют преимущественно стеклообразные полимеры с низким и средним уровнем проницаемости, например, полиимиды, полисульфон, поливинилтриметилсилан. Ко второй группе относятся высокоэластичные полимеры, а также стеклообразные полимеры с большим свободным объемом (табл. 1). Полимеры этой группы демонстрируют повышенный уровень проницаемости

Таблица 1. Параметры газопереноса *n*-бутана и метана через различные полимеры с преимущественной проницаемостью *n*-бутана

Полимер*	Коэффициент проницаемости <i>P</i> , Баррер		$\alpha(n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4)$	Ссылка
	CH ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀		
ПТМСП	15400	78800	5.1	2
ПТМСДПА	1600	20000	12.5	3
ПТПСДПА	390	730	1.9	4
ПМП	2900	40300	13.9	5
ПМП	705	9782	13.9	6
Р1М-1	320	4000	12.5	7
ПДМС	900	9210	10.2	8
ПТМГП	12000	39000	3.3	9
ПТМГП	2640	62830	23.8	10
ПТМИФА	23 100	49600	2.1	11
ПТЦНС6	300	2120	7.1	12
ПТМСЦН7	1010	13030	12.9	13
ПОМС	310	730	2.4	14
ПМПен	11	15	1.4	8

* Названия полимеров: ПТМСП, поли(1-триметилсилил-1-пропин); ПТМСДПА, поли[1-фенил-2-[*n*-(триметилсилил)фенил]ацетилен]; ПТПСДПА, поли[1-фенил-2-[*n*-(три-*изо*-пропилсилил)фенил]ацетилен]; ПМП, поли(4-метил-2-пентин); Р1М-1, полимер с внутренней микропористостью, продукт поликонденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана с тетрафтортерефталонитрилом; ПДМС, полидиметилсилоксан; ПТМГП, поли(1-триметилгермил-1-пропин); ПТМИФА, поли[1-(1,1,3,3-тетраметилиндан-5-ил)-2-фенилацетилен]; ПТЦНС6, поли(3,4-*бис*{*трис*(триметилсилил)силил}трициклононен-7); ПТМСЦН7, поли(3-триметилсилилтрициклононен-7); ПОМС, полиоктилметилсилоксан; ПМПен, поли(4-метил-1-пентен).

углеводородов, в связи с чем ее представители являются предпочтительными с точки зрения их применения в мембранных процессах, например, при разделении компонентов природного газа.

Одним из перспективных классов полимеров этого типа являются 1,2-дизамещенные полиацетилены, в частности, поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Этот стеклообразный полимер является одним из самых высокопроницаемых мембранных полимеров [2, 15–26]. ПТМСП содержит чередующиеся двойные связи C=C в основной цепи и объемные заместители, что обеспечивает этому жесткоцепному полимеру высокие значения свободного объема (до 30%) и микропористую структуру. В противоположность типичным стеклообразным полимерам проницаемость ПТМСП по конденсирующимся газам выше, чем по постоянным газам [2, 19–21].

Проницаемость постоянных газов в смеси с конденсирующимися газами в микропористых полимерах с высоким свободным объемом, таких как ПТМСП и поли(4-метил-2-пентин) [ПМП] ниже, чем по чистым газам [2, 18, 20, 27, 28]. Более того, селективность разделения смеси “конденсирующийся газ/постоянный газ” выше, чем рассчитанная по индивидуальным газам [7, 18, 20, 27].

Газопроницаемость ПТМСП довольно широко исследовалась во многих работах. Все эти работы проводились с использованием образцов ПТМСП, полученных на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta. Однако известно, что свойства ПТМСП, такие как способность к растворению в различных органических растворителях, газотранспортные характеристики и изменение их во времени (физическая релаксация) зависят от конфигурационного состава полимера — соотношения звеньев *цис*- и *транс*-структуры, которая определяется условиями полимеризации, и в первую очередь каталитической системой [23, 29–31]. Конфигурационный состав ПТМСП в свою очередь обуславливает упаковку жестких цепей, в результате чего в полимерах с разным *цис*-/*транс*-составом наблюдаются различия как в величине свободного объема, так и в структуре взаимосвязанных элементов свободного объема. Полимеры, полученные на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, имеют смешанный конфигурационный состав: содержание *цис*-звеньев в ПТМСП составляет 40–60%. Ранее нами был синтезирован ПТМСП на новых каталитических системах на основе пентабромида Nb [32]. Образцы ПТМСП, полученные с использованием данных каталитических систем, имеют *цис*-обогащен-

ный конфигурационный состав: доля *цис*-звеньев варьируется от 70 до 100%. *Цис*-обогащенная конфигурация ответственна за устойчивость такого ПТМСП к алифатическим и ароматическим углеводородам, в противоположность широко изученному ПТМСП смешанного *цис*-/*транс*-состава и растворимого в широком круге органических растворителей. При этом устойчивость ПТМСП к растворению и набуханию в органических веществах является его очень важной характеристикой как мембранного материала, который потенциально может применяться для разделения сред, содержащих органические компоненты.

В настоящей работе впервые для пленок ПТМСП с высоким содержанием *цис*-звеньев (80 и 90% *цис*-звеньев) исследована проницаемость индивидуальных низших углеводородов C_1 – C_4 и в смесях C_1/C_4 различного состава. ПТМСП вследствие неравновесного состояния подвержен физической релаксации, выражающейся в заметном снижении проницаемости с течением времени. В связи с этим на примере потоков по метану была изучена стабильность транспортных показателей во времени для пленок на основе *цис*-обогащенного ПТМСП.

Термический отжиг является эффективным способом ускоренной релаксации и стабилизации транспортных характеристик полимерного мембранного материала. При этом нагрев ПТМСП в кислород-содержащих средах может приводить к термо-окислительной деструкции. Ранее нами была показана эффективность введения широко используемого пространственно-затрудненного антиоксиданта фенильного типа Irganox 1076 для повышения термо-окислительной стабильности ПТМСП [33]. Кроме того, повышение стабильности к окислению важно с точки зрения возможного применения ПТМСП в высоко температурных мембранных процессах. Поэтому в работе также были исследованы особенности проницаемости низших углеводородов через свежеприготовленные и предварительно отожженные пленки *цис*-обогащенных ПТМСП с добавлением антиоксиданта Irganox 1076.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Синтез и очистка

Мономер 1-триметилсилил-1-пропин получали взаимодействием метилацетиленом из метилацетилен-алленовой фракции с алкилмагнийгалогенидом с последующей обработкой реакционной смеси триметилхлорсиланом [34]. Чистота мономера 99.8% обеспечивалась четкой ректификацией.

ТМСП и растворитель циклогексан ($\geq 99.8\%$, “Fisher Chemicals”) перед полимеризацией три-

жды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты.

Четыреххлористый углерод очищали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия и промывали водой. Затем сушили над $CaCl_2$ в течение 48 ч, после чего трижды перегоняли над P_2O_5 в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализатор пентабромид ниобия $NbBr_5$ (99.9%, “ABCR”), а также сокатализаторы Ph_4Sn ($>98.0\%$, “TCI”) и $n-Bu_4Sn$ ($\sim 98\%$, “Fluka”) использовали без дополнительной очистки.

ПТМСП синтезировали согласно методике, описанной в работе [32].

Характеристика полимеров

Значения характеристической вязкости образцов ПМП измеряли в CCl_4 при $25^\circ C$ в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде.

Спектры растворов полимеров ЯМР ^{13}C в C_6D_{12} регистрировали на спектрометре серии Avance (Bruker, Германия) в одноимпульсном режиме при широкополосной развязке от протонов во время сигнала спада свободной индукции и уменьшенной мощностью развязки во время релаксационной задержки (длительность 3 с), позволяющей сохранить усиление сигнала за счет эффекта Оверхаузера. Ширина спектрального захвата составляла 250 м.д. Время накопления сигнала спада свободной индукции составляло 12–18 ч. Спектры анализировались, в том числе проводилось декомпозиция сложных спектральных линий, с помощью программы ACD/Labs (Advanced Chemistry Development, Inc, США, версия 12.0 для Microsoft Windows). Количественный расчет соотношения *цис*- и *транс*-звеньев по дублетным сигналам спектров ЯМР ^{13}C приведен в наших предыдущих работах, например, в работе [29].

Приготовление пленок ПТМСП

Пленки полимеров были изготовлены поливом из растворов полимеров в циклогексане на целлофан, высушены на воздухе при $20^\circ C$ в течение 14 дней и затем под вакуумом в течение 48 ч. Пленки с антиоксидантом Irgtanox 1076 были получены по аналогичной методике из растворов полимеров в циклогексане, в которые добавлялось 2 мас. % антиоксиданта. Толщина пленок, отлитых из растворов чистого полимера и с добавлением стабилизаторов, составляла 80–100 мкм.

Исследование методом PCA

Дифрактограммы полимерных образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (длина волны характеристического излуче-

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики образцов ПТМСП_1 и ПТМСП_2

Образец	Каталитическая система	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Содержание <i>цис</i> -звеньев, %
ПТМСП_1	NbBr ₅ /Ph ₄ Sn	70	3.1	80
ПТМСП_2	NbBr ₅ / <i>n</i> -Bu ₄ Sn	80	2.9	90

$[\text{Mon}]_0 = 1$ моль/л; $[\text{Mon}]/[\text{Cat}] = 50$; $[\text{Cat}] = [\text{Cocat}] = 1$; время полимеризации 7 сут; $T = 80^\circ\text{C}$; растворитель: циклогексан.

ния 0.1542 нм). Плоские пленки закреплялись в 6 слоев на алюминиевой рамке, съемка велась в режиме “на просвет” в угловом диапазоне 2.5–50 градусов по 2θ по схеме Брэгга–Брентано. Затем полученные дифрактограммы обрабатывались с помощью программы Fityk: после вычитания фоновой линии они представлялись в виде суммы нескольких гауссовских пиков. Положение этих пиков по формуле Вульфа–Брэгга пересчитывалось в межплоскостное расстояние. По площадям пиков вычислялись удельные интенсивности максимумов (по отношению суммарной интенсивности всех наблюдаемых пиков), по их ширинам по формуле Селякова–Шеррера оценивались размеры характерных для них областей когерентного рассеяния (ОКР).

Методика измерения параметров газопроницаемости

Коэффициенты проницаемости P [Баррер] CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ определяли дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием при температуре мембранной ячейки $22 \pm 2^\circ\text{C}$. В качестве газа-носителя использовали He . Значение коэффициента проницаемости при н.у. рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{T_0/(T_0 + T)}{p_{\text{атм}}} \frac{Vcl}{A(p_f - p_p)}, \quad (1)$$

где l – толщина исследуемой пленки [см]; A – рабочая площадь мембраны [см²]; V – поток газа под мембраной [см³/с], c – концентрация газа, прошедшего через мембрану; p_f и p_p – давление над и под мембраной, соответственно [см рт. ст.]; T – температура ячейки [K].

Селективность α_{ij} индивидуальных пенетрантов для пары газов i и j определялась как:

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j}, \quad (2)$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости.

Коэффициент проницаемости компонента i в смеси находили по формуле:

$$P_i = \left(\frac{T_0}{T_0 + T} \frac{VY_i l}{p_{\text{атм}} A(p_{fi} - p_{pi})} \right), \quad (3)$$

где l – толщина селективного слоя [см]; p_{fi} и p_{pi} – давление над и под мембраной [см рт. ст.]; Y_i – концентрация компонента в пермеате T – температура ячейки [K]; A – рабочая площадь мембраны [см²]; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление [см рт. ст.].

Фактор разделения f компонентов смеси определяли следующим образом:

$$f = \frac{Y_i (X_j - Y_j)}{Y_j (X_i - Y_i)}, \quad (4)$$

где Y_i и Y_j – концентрации газов в пермеате, X_i и X_j – концентрации газов в ретентате.

Относительная погрешность экспериментов по проницаемости индивидуальных пенетрантов и компонентов смеси составляла 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние структуры ПТМСП на проницаемость индивидуальных углеводородов

Для исследований были выбраны каталитические системы на основе пентабромида Nb и условия полимеризации, позволяющие синтезировать ПТМСП с преимущественной *цис*-конфигурацией. Были получены два образца ПТМСП с содержанием *цис*-звеньев 80% (ПТМСП_1) и 90% (ПТМСП_2). Условия полимеризации и характеристики образцов представлены в табл. 2.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по измерению проницаемости метана для свежеприготовленных пленок ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и через месяц. Исходный уровень проницаемости по метану выше для ПТМСП_2, который имеет практически *цис*-регулярную структуру (90% *цис*-звеньев). Различия в проницаемости могут быть следствием различий в упаковке макромолекул с разной конфигурацией. Согласно данным анализа пленок методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей межцепное рас-

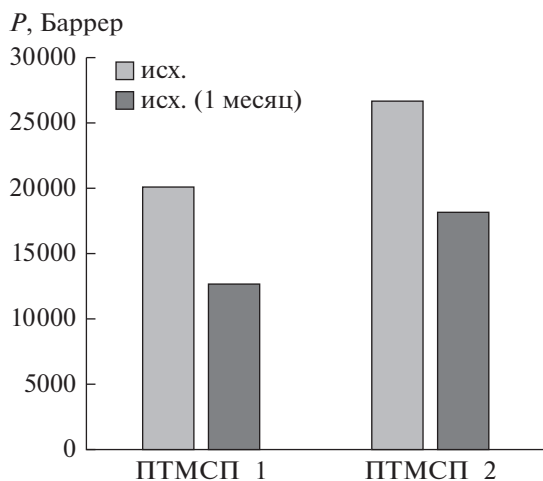


Рис. 1. Влияние времени хранения на воздухе изотропных пленок ПТМСР_1 (80% *цис*-звеньев) и ПТМСР_2 (90% *цис*-звеньев) на проницаемость метана.

стояние в ПТМСР_2 несколько больше, чем в ПТМСР_1 (табл. 3), что может указывать на более рыхлую упаковку и, как следствие, несколько больший свободный объем, доступный для транспорта молекул газов-пенетрантов.

Как видно из диаграммы рис. 1 для пленок обоих образцов ПТМСР наблюдается снижение проницаемости со временем. При этом и через месяц уровень проницаемости образца ПТМСР_2 превосходит уровень проницаемости образца ПТМСР_1. Можно предположить, что это связано с более совершенной надмолекулярной организацией полимера с наиболее *цис*-регулярной микроструктурой в ПТМСР_2 по сравнению с ПТМСР_1, в котором доля *цис*-звеньев ниже. Необходимо отметить, что даже через месяц хранения на воздухе уровень проницаемости метана в синтезированных *цис*-обогащенных образцах остается очень высоким относительно исследованных ранее образцов ПТМСР, полученных на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta [19, 35, 36].

Результаты исследования влияния введения объемных молекул антиоксиданта Irganox 1076 на изменения коэффициентов проницаемости метана пленок *цис*-обогащенных образцов ПТМСР

Таблица 3. Рентгенографические характеристики пленок ПТМСР_1 и ПТМСР_2

Образец	2θ , °	$\Delta_{1/2}$, °	Межцепное расстояние d , Å
ПТМСР_1	9.9	3.2	8.90
ПТМСР_2	9.8	3.4	9.01

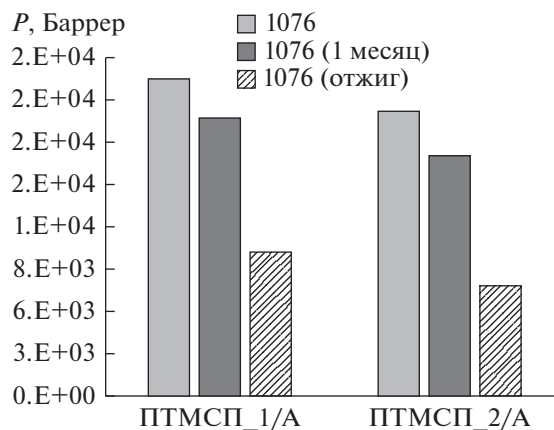


Рис. 2. Сравнительная проницаемость метана для пленок ПТМСР_1/А и ПТМСР_2/А с антиоксидантом Irganox 1076 свежеприготовленных и через 1 месяц хранения на воздухе, а также пленок, подвергнутых отжигу при 140°C в течение 72 ч.

во времени и в результате отжига (при температуре 140°C в течение 72 ч) представлены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные (рис. 2) показывают, что введение Irganox 1076 в структуру ПТМСР приводит к снижению начального уровня потока метана через пленки. Это может быть связано с тем, что объемные молекулы антиоксиданта занимают доступное пространство в элементах свободного объема и увеличивает траекторию движения газа через полимерную матрицу. При этом изучение стабильности проницаемости со временем продемонстрировало положительный эффект введения антиоксиданта. Так, конечное значение проницаемости метана для ПТМСР_1/А оказывается на 12%, а для ПТМСР_2/А – на 15% меньше начальных значений при том, что для ПТМСР_1 и ПТМСР_2 они снижались на 37 и 32% соответственно.

В пленках ПТМСР_1/А и ПТМСР_2/А с добавленным Irganox 1076, подвергнутых ускоренной релаксации путем отжига при 140°C в течение 72 ч, наблюдалось снижение газопроницаемости относительно образцов до отжига. Более того, проницаемость отожженных стабилизированных пленок оказалась ниже (на 60%) проницаемости пленок, хранившихся на воздухе в течение 1 мес. (рис. 2). Отметим, что предварительные эксперименты по отжигу образцов ПТМСР_1 и ПТМСР_2 показали, что в процессе отжига пленок без антиоксиданта происходит деструкция полимерных пленок.

Для образцов пленок чистых ПТМСР_1 и ПТМСР_2 и с добавлением антиоксиданта Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес., были определены значения коэффициентов проницаемости насыщенных углеводородов (табл. 4 и 5).

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и ожидалось, проницаемость низших углеводородов через ПТМСП возрастает в ряду $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$, что характерно для полимеров с преимущественной проницаемостью углеводородов, в том числе, для высокопроницаемых дизамещенных полиацетиленов [37]. Это приводит к возрастанию селективности C_2 – C_4 углеводородов относительно метана, и для пары *n*-бутан/метан селективность достигает значений 5.7 и 5.0 для образцов ПТМСП_1 и ПТМСП_2, соответственно. При этом отметим, что проницаемости этана и этилена оказываются близки и селективность их разделения практически равна 1. Для образцов, содержащих антиоксидант, в процессе проведения экспериментов по исследованию проницаемости *n*-бутана обнаружено, что после нескольких часов экспозиции в *n*-бутане проницаемость полимера необратимо снижается в несколько раз относительно исходных значений. Это может быть связано с миграцией молекул антиоксиданта в результате увеличения подвижности полимерных цепей в процессе экспозиции. В связи с этим, дальнейшее изучение проницаемости *n*-бутана и метана в нашей работе проводилось на отоженных пленках ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076. Эти пленки демонстрируют, с одной стороны, пониженную проницаемость относительно неотожженных образцов, и, с другой стороны – уровень проницаемости остается высоким и при этом образцы обладают стабильными показателями на протяжении всех экспериментов. Полученные результаты представлены в табл. 6.

На рис. 3 представлено сравнение значений коэффициентов проницаемости метана и *n*-бутана для различных классов полимеров, в т.ч., с преимущественной проницаемостью бутана [38], с экспериментальными значениями коэффициентов проницаемости этих компонентов, достигнутыми для ПТМСП_1 и ПТМСП_2. Как видно, исследованные в работе образцы исходного ПТМСП демонстрируют преимущество по проницаемости относительно большинства полимеров, при этом даже отоженные пленки ПТМСП с антиоксидантом при относительном снижении показателей по потоку в результате отжига, обладают высоким уровнем проницаемости по *n*-бутану.

Отметим, что значения коэффициентов проницаемости для ПТМСП_1 и ПТМСП_2 даже после месяца хранения на воздухе оказываются выше полученных ранее показателей для ПТМСП, синтезированных на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, а также превышают большую часть значений, полученных для других высокопроницаемых полимеров с преимущественной проницаемостью по *n*-бутану. Идеальная селективность образцов по па-

Таблица 4. Коэффициенты проницаемости низших углеводородов для пленок чистых ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и пленок ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес.

Пенетрант	Коэффициенты проницаемости P , Баррер	
	ПТМСП_1	ПТМСП_2
CH ₄	18000	24980
C ₂ H ₆	41800	58200
C ₂ H ₄	36000	52000
C ₃ H ₈	37050	53000
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	102300	125v800
	ПТМСП_1/А	ПТМСП_2/А
CH ₄	15672	14200
C ₂ H ₆	30731	31900
C ₂ H ₄	26250	33300
C ₃ H ₈	27696	34100
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	88359	—

Таблица 5. Идеальная селективность α по низшим углеводородам для пленок чистых ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и пленок ПТМСП_1/А и ПТМСП_2/А с добавлением Irganox 1076, выдержанных на воздухе в течение 1 мес.

Пенетранты	Идеальная селективность α	
	ПТМСП_1	ПТМСП_2
C ₂ H ₆ /CH ₄	2.3	2.3
C ₂ H ₄ /CH ₄	2.0	2.1
C ₃ H ₈ /CH ₄	2.1	2.1
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ /CH ₄	5.7	5.0
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1.2	1.1
	ПТМСП_1/А	ПТМСП_2/А
C ₂ H ₆ /CH ₄	2.0	2.2
C ₂ H ₄ /CH ₄	1.7	2.3
C ₃ H ₈ /CH ₄	1.8	2.4
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ /CH ₄	5.6	—
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1.2	1.0

ре *n*-бутан/метан при этом находится на уровне ПТМСП, полученных ранее на традиционных каталитических системах. Значения проницаемости для ПТМСП_1/А_{отж} и ПТМСП_2/А_{отж} после отжига оказываются на уровне Ge-содержащего дизамещенного полиацетилена поли(1-триметилгермил-1-пропина) [ПТМГП], превышая пока-

Таблица 6. Коэффициенты проницаемости *n*-бутана и метана для пленок чистых полимеров ПТМСП_1 и ПТМСП_2 и отожженных пленок ПТМСП_1/ $A_{отж}$ и ПТМСП_2/ $A_{отж}$ с антиоксидантом Irganox 1076

Образец	Коэффициент проницаемости P , Баррер		Идеальная селективность α
	CH_4	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	
ПТМСП_1	20 100	102 300	5.0
ПТМСП_1/ $A_{отж}$	6470	36 200	5.6
ПТМСП_2	27 100	125 800	4.6
ПТМСП_2/ $A_{отж}$	8510	39 100	4.6

затели по ПДМС и ряду других высокопроницаемых полимеров.

*Исследование особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*n*-бутан через пленки цис-обогащенного ПТМСП*

Ранее было отмечено, что проведение экспериментов для неотожженных образцов ПТМСП с антиоксидантом оказалось затруднено в связи с необратимым и существенным снижением проницаемости по всем компонентам в ходе исследований проницаемости *n*-бутана. При этом было установлено, что предварительный отжиг образцов с антиоксидантом позволяет не только добиться полимерной структуры, максимально близкой к равновесному состоянию, но и обеспечивает стабильный поток *n*-бутана через мембрану в течение всего времени проведения эксперимента. В связи с этим, для исследования особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*n*-бутан в качестве объ-

ектов исследования наряду с исходными пленками, приготовленными из чистых полимеров, были выбраны отожженные пленки с добавлением Irganox 1076. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют снижение фактора разделения при снижении активности *n*-бутана за счет снижения проницаемости самого *n*-бутана. При этом проницаемость метана в исследуемом диапазоне концентраций метана в смеси практически не изменяется и остается существенно ниже проницаемости чистого метана. Уровень значений фактора разделения даже при низких концентрациях *n*-бутана в смеси существенно превышает показатели селективности этих индивидуальных газов, что важно при оценке возможностей применения ПТМСП для разделения смесей с примесными концентрациями *n*-бутана, например, компонентов природного газа. Так, например, максимальное значение при концентрации *n*-бутана около 6% для

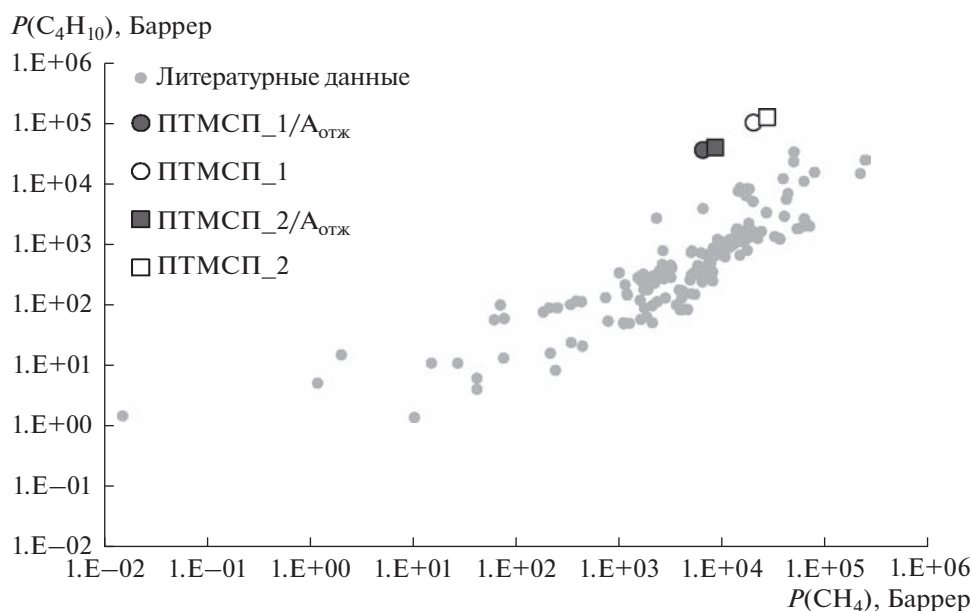


Рис. 3. Сравнение коэффициентов проницаемости P метана и *n*-бутана для различных классов полимеров в сравнении с проницаемостью пленок цис-обогащенных ПТМСП — из чистого полимера и отожженных с добавлением Irganox 1076.

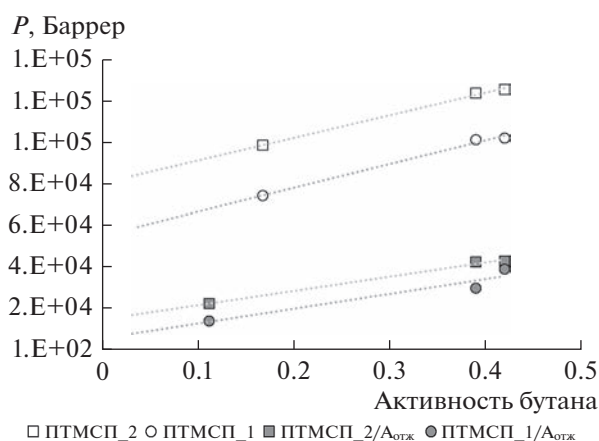


Рис. 4. Зависимость коэффициента проницаемости *n*-бутана от его активности в смеси $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

ПТМСП_2 составит 33, что почти в 7 раз выше селективности этого образца для индивидуальных компонентов. К сожалению, сравнение данных по селективности *n*-бутан/метан, представленных в литературе, с результатами, полученными в этой работе, затруднено в связи с тем, что эти показатели зависят не только от структуры полимера, но и от условий проведения эксперимента, в частности, от парциального давления *n*-бутана. Однако, аппроксимация полученных экспериментальных данных позволяет оценить значения, которые могут быть достигнуты при использовании мембран на основе *цис*-обогащенного ПТМСП, представленного в данной работе. Так, фактор разделения для ПТМСП_1 оказывается на уровне показателей разделения смеси *n*-бутан/метан, представленных в работах [35, 39–42], а для ПТМСП_2 превышает соответствующий уровень, при сохранении максимального потока по *n*-бутану даже после длительного хранения образцов на воздухе.

Как известно, ПТМСП является одним из немногих полимеров, демонстрирующих повышение селективности компонентов смеси (фактора разделения) относительно селективности индивидуальных газов в случае бутан-содержащих смесей за счет снижения проницаемости метана. К таким полимерам также относятся некоторые полинорборнены [5, 13, 35, 39–42, 44, 45]. На сегодняшний день есть несколько подходов к объяснению этого эффекта, называемого обычно “эффектом блокировки”. Так, при рассмотрении селективного слоя ПТМСП как непористой полимерной пленки с высоким свободным объемом, эффект блокировки молекул метана молекулами *n*-бутана связывают с конкурентной сорбцией компонентов в элементах свободного объема [20, 26, 35]. Второй подход связан с рассмотрением матрицы ПТМСП как микропори-

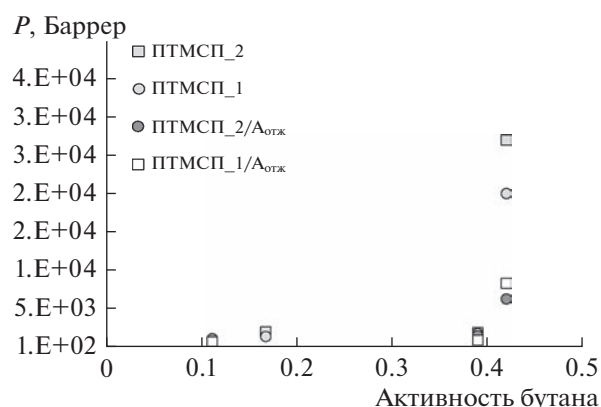


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости метана от активности *n*-бутана в смеси $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

стой структуры. В этом случае предполагают либо образование кластеров бутана в субнанометровых каналах [46], либо возникновение капиллярной конденсации [20], либо вклад поверхностного потока *n*-бутана в его общий диффузионный поток через микропористый селективный слой [47]. Ранее в нашей работе [32] было показано, что ПТМСП характеризуется высокими значениями общей удельной поверхности по БЭТ и наличием развитой микропористой организации. С учетом этих данных мы полагаем, что поверхностный поток действительно может вносить существенный вклад в проницаемость компонентов этой смеси,

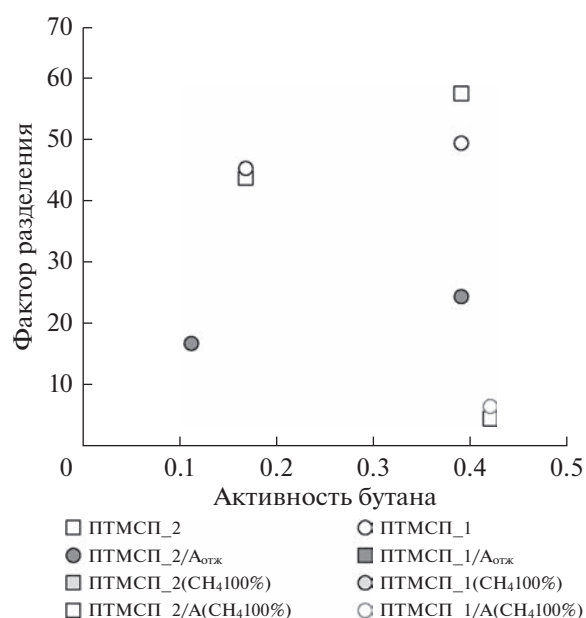


Рис. 6. Фактор разделения f при различной активности *n*-бутана в смеси $\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_{10}$ при 25°C для пленок *цис*-обогащенных ПТМСП.

при этом сорбционные эффекты также могут играть существенную роль в наблюдаемом возрастании селективности.

ВЫВОДЫ

В работе впервые для *цис*-обогащенных образцов ПТМСР, синтезированных на каталитических системах на основе пентабромидов Nb, исследованы особенности проницаемости индивидуальных низших углеводородов и в смесях C₁/C₄ различного состава. Установлено, что ПТМСР с содержанием *цис*-звеньев 90% обладает чрезвычайно высокими показателями проницаемости относительно большей части существующих полимеров, включая ПТМСР смешанного конфигурационного состава, синтезированные ранее на традиционных каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta. Изучение изменения коэффициентов проницаемости метана во времени показало, что *цис*-обогащенные образцы ПТМСР сохраняют высокий уровень проницаемости даже после 1 мес. хранения образцов на воздухе. Изучено влияние введения антиоксиданта Irganox 1076 на транспорт углеводородов C₁–C₄ пленок *цис*-обогащенного ПТМСР. Установлено, что введение объемных молекул антиоксиданта приводит к снижению уровня проницаемости исходных пленок, однако при этом оказывает положительный эффект на стабильность потока газа через пленочные мембраны. Найдено, что предварительный отжиг образцов с антиоксидантом хоть и позволяет получить максимально равновесную полимерную матрицу, однако в случае низших углеводородов не дает преимуществ с позиции газопроницаемости и разделительных свойств относительно исходных пленок. Исследование особенностей проницаемости компонентов смеси метан/*н*-бутан при различных концентрациях *н*-бутана показало, что даже при низком содержании *н*-бутана *цис*-обогащенная конфигурация ПТМСР обеспечивают фактор разделения на уровне известных аналогов, причем, в большинстве случаев, превышая показатели для других полимеров, в том числе, и для ранее полученных мембран из ПТМСР смешанного конфигурационного состава. Значение фактора разделения в этом случае для образцов с ПТМСР с содержанием *цис*-звеньев 90% оказывается выше значения идеальной селективности в 7 раз. Важно отметить, что чрезвычайно высокие достигнутые показатели по проницаемости *н*-бутана для исследованных в работе *цис*-обогащенных образцов ПТМСР сохраняют высокий уровень минимум в течение месяца хранения пленок на воздухе. Полученные данные представляют большой интерес для дальнейшей разработки композиционных мембран и мембранных модулей на основе *цис*-обогащенного ПТМСР для ре-

шения целого ряда практических разделительных задач, в том числе, и для разделения компонентов природного газа.

Благодарность: Синтез образцов ПТМСР, исследование структуры пленок методом РСА, экспериментальное определение коэффициентов проницаемости индивидуальных низших углеводородов и параметров разделения смеси *н*-бутан/метан выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334-П). Анализ и обработка литературных и экспериментальных данных по проницаемости низших углеводородов и смеси *н*-бутан/метан проведены Д.А. Сырцовой в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neubauer K., Dragomirova R., Stohr M., Mothes R., Lubenau U., Paschek D., Wohlrab S. // J. Membr. Sci. 2014. V. 453. P. 100.
2. Pinnau I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 116. P. 199.
3. Toy L.G., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., He Z., Masuda T., Teraguchi M., Yampolskii Yu. // Macromolecules. 2000. V. 33. 7. P. 2516.
4. Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D., Teraguchi M., Masuda T., Pinnau I. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1474.
5. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. P. 243.
6. Pinnau I., He Z., Morisato A. // J. Membr. Sci. 2004. V. 241. P. 363.
7. Thomas S., Pinnau I., Do N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 338. P. 1.
8. Yampolskii Yu., Durgaryan S., Nametkin N. // Vysokomol. Soed., Ser. B. 1979. V. 21. P. 616.
9. Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D., Teraguchi M., Kwak G., Masuda T., Pinnau I. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2228.
10. Yave W., Peinemann K., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8991.
11. Hu Y., Shiotsuki M., Sanda F., Freeman B.D., Masuda T. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 8525.
12. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8973.
13. Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7165.
14. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S., Bakhtin D.S., Levin I.S., Bondarenko G.N., Volkov V.V., Volkov A.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
15. Logemann M., Alders M., Pyankova V., Krakau D., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. P. 118430.
16. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105/ P. 7473.
17. Ichiraku Y., Stern S.A., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. P. 5.
18. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 67.

19. Nagai K., Nakagawa T. // J. Membr. Sci. 1995. V. 105. P. 261.
20. Schultz J., Peinemann K.V. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. P. 37.
21. Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2209.
22. Pinnau I., Casillas G.C., Morisato A., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1998. V. 35. P. 1483.
23. Nagai K., Freeman B.D., Hill A.J. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1222.
24. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 38. P. 273.
25. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
26. Raharjo R.D., Freeman B.D., Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 292. P. 45.
27. Freeman B. D., Pinnau I. Polymer membranes for gas and vapor separation. Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1999. V. 733.
28. Zhmakin V., Shalygin M., Khotimskiy V., Matson S., Teplyakov V. // Sep. Pur. Tech. 2019. V. 212. P. 877.
29. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133.
30. Khotimsky V.S., Matson S.M., Litvinova E.G., Bondarenko G.N., Rebrov A.I. // Polym. Sci., Ser. A. 2003. V. 45. P. 740.
31. Hill A.J., Pas S.J., Bastow T.J., Burgar M.I., Nagai K., Toy L.G., Freeman B.D. // J. Membr. Sci. 2004. V. 243. P. 37.
32. Матсон С.М., Коссов А.А., Макрушин В.П., Левин И.С., Жилыева Н.А., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Высокомолек. Соед. Сер. С. 2019. Т. 61. С. 50.
33. Матсон С.М., Макрушин В.П., Левин И.С., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 409.
34. Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушанская Н.В., Рощева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблюм В.Ш., Хотимский В.С. Пат. 1823457 Российская Федерация. 1993.
35. Pinnau I.C., Casillas G.A. Morisato A., Freeman B.D. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2613.
36. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
37. Yampolskii Yu.P. // Polym. Rev. 2017. V. 57. P. 200.
38. База Данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
39. Yampolskii Yu.P., Korikov A.P., Shantarovich V.P., Nagai K., Freeman B.D., Masuda T., Teraguchi M., Kwak G. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1788.
40. Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. P. 125.
41. Markova S.Yu., Pelzer M., Shalygin M.G., Vad T., Gries T., Teplyakov V.V. // Sep. Pur. Tech. 2022. V. 278. P. 11953.
42. Grinevich Yu.V., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Gringolts M.L., Finkelshtein E.Sh. // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 250.
43. Gringolts M.L., Bermeshev M.G., Yampolskii Yu.P., Starannikova L.E., Shantarovich V.P., Finkelshtein E.Sh. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7165.
44. Yave W., Car A., Peinemann K.-V., Shaikh M.Q., Rätzke K., Faupe F. // J. Membr. Sci. 2009 V. 339. P. 177.
45. Pinnau I., Morisato A., He Z. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 2823.
46. Borman V.D., Teplyakov V.V., Tronin V.N., Tronin I.V., Troyan V.I. // J. Exp. Theor. Phys. 2000. V. 90. P. 950.
47. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Sep. Pur. Tech. 2017. V. 186. P. 145.

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) of a *cis*-Rich Configuration — a Membrane Material for the Separation of Butane/Methane Mixtures as Natural Gas Components

V. P. Makrushin¹, A. A. Kossov¹, I. S. Levin¹, D. A. Bezgin¹, D. A. Syrtsova¹, and S. M. Matson^{1,*}

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: matson@ips.ac.ru

In this work, for the first time, we studied the permeability of individual lower hydrocarbons and in a C₁/C₄ mixture for films based on PTMSP of a new *cis*-enriched configurational composition (the content of *cis*-units in the samples was 80 and 90%). The methane permeability of freshly prepared *cis*-regular PTMSP films (90% of *cis*-units) exposed to air for a month is higher than the corresponding values of PTMSP films with 80% *cis*-units. The X-ray diffraction data indicate a looser packing of the *cis*-regular PTMSP. The introduction of the antioxidant Irganox 1076 into PTMSP films leads to a decrease in the initial level of the methane flux. At the same time, the permeability of films with the addition of Irganox 1076 over time (within 1 month) decreases much more slowly compared to films without the addition of an antioxidant. The permeability of individual lower hydrocarbons through PTMSP films without and with the addition of Irganox 1076 increases in the order C₁ < C₂ < C₃ < C₄. The value of the separation factor in the *n*-butane/methane mixture reaches 33, which is almost 7 times higher than the selectivity for individual components. The high level of *n*-butane permeability of *cis*-enriched PTMSP is maintained for at least a month of films storage in air.

Keywords: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), polymers with high fractional free volume, mixed gas permeability, gas mixtures selectivity

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. И. Л. Борисов^{а, *}, Д. Н. Матвеев^а, Т. С. Анохина^а, К. Т. Шахмурзова^б, А. А. Жанситов^б, А. Л. Слонов^б, Ж. И. Курданова^б, С. Ю. Хаширова^{а, б}, В. В. Волков^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

^бКабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004 Россия

*e-mail: boril@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Впервые для задачи получения полволоконных мембран синтезированы полисульфоны в таких апротонных диполярных растворителях как диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон и диметилсульфоксид в широком диапазоне молекулярных масс от 42000 до 184000 г/моль. Исследована зависимость термических и механических свойств полисульфонов от молекулярно-массовых характеристик. Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО “Институт пластмасс”, Россия) показало, что синтезированные полимеры не уступают коммерческим аналогам, а отдельные образцы превосходят их по модулю упругости и прочности. На основании полученных результатов по динамической вязкости формовочных растворов были отобраны перспективные образцы синтезированных ПСФ для получения пористых полволоконных мембран-подложек. Обнаружено, что полволоконные мембраны-подложки из образца с молекулярной массой 110000 г/моль обладают высокой проницаемостью по азоту $47.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ ч бар}$, что перспективно для получения на их основе композиционных мембран с тонким селективным слоем.

Ключевые слова: полисульфон, молекулярная масса, полволоконные мембраны, термические свойства

DOI: 10.31857/S2218117223030021, EDN: DTXGUD

1. ВВЕДЕНИЕ

Полисульфон (ПСФ) нашел широкое применение в качестве исходного материала для изготовления мембран различного применения [1, 2]. Данное обстоятельство обусловлено его доступностью, возможностью простой модификации, химической стабильностью, высокой механической прочностью и широким диапазоном рабочих температур [3]. Полисульфоны имеют в своем составе алкильные, ароматические и арилсульфоновые звенья, благодаря чему данные полимеры обладают низкой цитотоксичностью и биосовместимостью [4].

Существующие на сегодняшний день исследования в области применения ПСФ (BASF, Solvay и др.) [5–9] в качестве мембранного материала основаны на адаптации его промышленных марок путем химической модификации полимера и создания гибридных материалов. Использование промышленных полимеров может ограничивать возможность получать формовочные растворы с

контролируемой устойчивостью, вязкостью и скоростью осаждения. По этой причине сложно достичь одновременно высоких значений проницаемости и малого размера пор для полволоконных мембран в процессе их прядения из раствора сухо-мокрым методом. Решение данной проблемы в рамках данной работы заключается не в адаптации промышленных марок ПСФ, а в создании и разработке методов синтеза ПСФ, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к полимерам для мембран, за счет регулирования в процессе высокотемпературной поликонденсации молекулярной массы. Варьирование молекулярной массы ПСФ предлагается проводить по механизму нуклеофильного замещения с применением правила неэквивалентности функциональных групп. Это может позволить определить условия синтеза, в частности, оптимальное соотношение мономеров и сомономеров, позволяющих получать конечный продукт с необходимыми характеристиками для формования мембран.

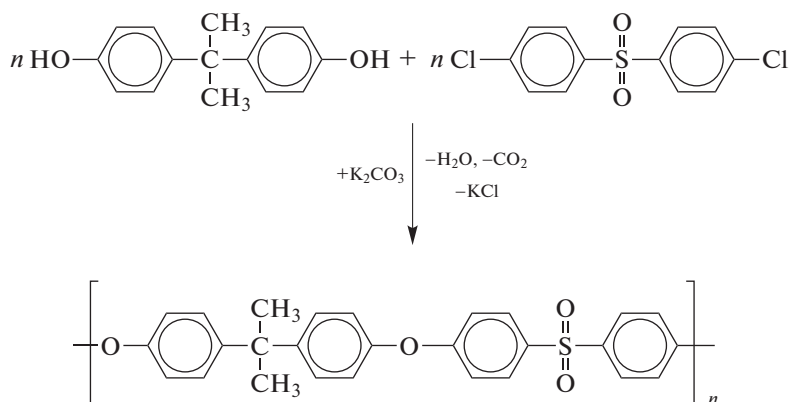
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

Для синтеза ПСФ использовали 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (97%), N,N-диметилацетамид предоставленные Acros Organics (Geel, Belgium), 4,4'-дихлордифенилсульфон (99%) был

приобретен у Alfa Aesar (Heysham, UK), карбонат калия (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ) и N-метил-2-пирролидон (ХЧ) приобретены в Reachem (Moscow, Russia).

2.2. Синтез ПСФ



Поликонденсацию проводили в стеклянной реакторной системе, снабженной верхнеприводной мешалкой, термопарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником. В реакционный сосуд загружали 45.6 г (0.2 моль) 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана, 57.4 г (0.2 моль) 4,4'-дихлордифенилсульфона, 34.88 г (0.25 моль) карбонат калия и 280 мл N,N-диметилацетамид (ДМАА). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения смеси ДМАА-вода при непрерывном отгоне, пока температура кипения реакционной системы не достигла температуры кипения чистого растворителя. Далее отгон прекращали и синтез проводили в течение 6 часов. После этого реакционный раствор охлаждали до 30°C и осаждали распылением в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Полимер отфильтровывали и многократно промывали горячей дистиллированной водой от примесей. Полимерный порошок сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 120°C в течение 12 ч.

Молекулярную массу синтезированных образцов ПСФ регулировали соотношением исходных мономеров по правилу неэквивалентности. Синтезы в N-метил-2-пирролидоне (НМП) и диметилсульфоксиде (ДМСО) проводили при температурах 190 и 170°C соответственно.

2.3. Исследование синтезированных ПСФ

2.3.1. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на дериватографе TGA 4000 фирмы "Per-

kin Elmer" на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 10°C/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750°C.

2.3.2. Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Анализ проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer в атмосфере азота в диапазоне от 25 до 250°C. Скорость сканирования при нагревании составляла 10°C/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 (Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°C и температуре формы 180°C.

2.3.3. Твердость по Шору

Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации после 1 с и после 10 с пребывания образца под нагрузкой соответственно. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти определений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

2.3.4. Ударную вязкость по Изоду

Ударную вязкость по Изоду полимеров определяли испытанием стандартизированных образцов, имеющих размеры $4 \times 10 \times 80$ мм и изготовленных методом литья под давлением, на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

2.3.5. Определение модуля упругости при изгибе

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), соответствующей ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы в виде брусков, имеющих размеры $4 \times 10 \times 80$ мм, для определения модуля упругости при изгибе изготовлены методом литья под давлением.

2.3.6. Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение

Данные параметры определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

2.3.7. Метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

Гель-проникающую хроматографию (ГПХ) полимеров также проводили на системе Waters с дифференциальным рефрактометром (Chromatopack Microgel-5, элюент — хлороформ, скорость потока 1 мл/мин). Молекулярные массы и полидисперсность рассчитывали по стандартной методике относительно монодисперсных полистирольных стандартов.

2.3.8. Определение показателя текучести расплава (ПТР)

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на приборе ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) при температуре 350°C и нагрузке 5 кгс.

2.3.9. Измерение динамической вязкости формовочных растворов

Для исследования динамической вязкости были приготовлены растворы из различных ПСФ в аprotонных растворителях (НМП, ДМАА, ДМФА и ДМСО), а также ПСФ в НМП с добавлением порообразователя полиэтиленгликоля ($M_w = 400$ г/моль, ПЭГ-400). Концентрация ПСФ для всех раство-

ров составляла 21 мас. %, в случае растворов с порообразователем концентрация ПЭГ-400 была 30 мас. %. Данная композиция формовочного раствора была выбрана, поскольку использовалась нами ранее для получения высокопроницаемых пористых полволоконных мембран [10, 11]. Формовочные растворы перемешивались при комнатной температуре до их полной гомогенизации (не менее 16 ч), после чего фильтровались под давлением азота 1.8–2.0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм. Затем растворы термостатировали до $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и определяли значение их динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда Brookfield DV2T-RV.

2.3.10. Формование полволоконных мембран

Образцы полволоконных мембран из ПСФ получили методом сухо-мокрой инверсии фаз на установке, подробно представленной в нашей предыдущей работе [12]. Для образования внутреннего канала использовалась дистиллированная вода. В работе использовалась кольцевая формовочная фильера с внешним/внутренним диаметрами 0.8/0.5 мм. После формования образцы полволоконных мембран последовательно отмывались водопроводной водой, далее этанолом в течение 2 ч, затем н-гексаном в течение 2 ч, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре. Процедура пост-обработки мембран применялась с целью предотвращения капиллярной контракции пор [13].

2.3.11. Измерение газопроницаемости полволоконных мембран

Исследование газотранспортных свойств полволоконных мембран из ПСФ проводилось волюметрическим методом по индивидуальным газам: гелию, азоту. Различия в молекулярных массах данных газов позволяет достоверно установить наличие кнудсеновского режима течения по величинам идеальных селективностей, т.е. отношениям коэффициентов проницаемостей по индивидуальным газам. Газовый поток подавался во внутреннюю полость полого волокна. Объем газа, прошедший через мембрану во внутреннюю полость полволоконной мембраны, измеряли с использованием Dry Gas Meter (SHINAGAWA, Япония). Измерения газопроницаемости проводились при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) при трансмембранном давлении от 0.5 до 2 бар, в то время как давление пермеата поддерживалось постоянным на уровне 1 бар.

Расчет коэффициента проницаемости проводился по формуле:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{pS}, \quad (1)$$

Таблица 1. Свойства синтезированных полисульфонов

Образец	ПТР, г/10 мин	M_p , кг/моль	M_w , кг/моль	M_n , кг/моль	M_w/M_n
ПСФ-1	Не вытекает	50	184	36	5.2
ПСФ-2	0.9	42	139	33	4.2
ПСФ-3	2.5	78	110	54	2.1 (низкая интенс сигнала)
ПСФ-4	14.1	54	81	29	2.8
ПСФ-5	30.8	43.3	62.6	12.8	4.9
ПСФ-6	74.4	43.3	53.0	12.4	4.3
ПСФ-7	142	33	42	12.4	3.4
ПСФ Ultrason S 6010	13	67	68	39	1.7
ПСФ-150	49	61	67	33	2.0

M_w – средневесовая ММ, M_n – среднечисловая ММ, M_p – ММ в максимуме хроматографического пика, M_w/M_n – индекс полидисперсности полимеров.

где (P/l) – проницаемость по индивидуальному газу, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$; Q – объемный расход газа, который прошел через мембрану, $\text{м}^3/\text{ч}$; p – трансмембранное давление, атм; S – площадь поверхности мембраны, м^2 .

Идеальную селективность α по паре газов He/N_2 рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{(P/l)_{\text{He}}}{(P/l)_{\text{N}_2}} = \frac{P_{\text{He}}}{P_{\text{N}_2}}. \quad (2)$$

2.3.12. Сканирующая электронная микроскопия

Поперечные сколы половолоконных мембран из ПСФ были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропанол и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~ 0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез ПСФ

Одним из эффективных подходов к регулированию молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимерных материалов по механизму реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ (реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения) является синтез с варьированием режимов синтеза и природы растворителя [14]. Метод изменения соотношения мономеров по правилу неэквивалентности функциональных групп в процессе поликонденсации является эффективным методом получения по-

лимерных материалов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и содержащих определенные концевые группы.

На первом этапе представляло интерес определить необходимые условия регулирования молекулярной массы (ММ) полисульфонов в процессе поликонденсации. Остановка роста полимерной цепи в неравновесной поликонденсации при проведении ее в присутствии избытка одного из исходных веществ вызывается тем, что на определенном этапе реакции образовавшиеся макромолекулы будут иметь на обоих концах цепи одинаковые функциональные группы избыточного компонента, исключающие дальнейшие элементарные акты реакции, приводящие к росту полимерной цепи [15].

В связи с вышесказанным, образцы ПСФ синтезировали при избытке 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) в среде ДМАА при одинаковых температурно-временных режимах. В ходе проведенных исследований по регулированию ММ были получены полимеры со значениями ММ M_w от 42000 до 184000 (табл. 1).

3.2. Механические и реологические свойства полимеров

Исследования молекулярно-массовых характеристик и показателя текучести расплава (ПТР) синтезированных ПСФ показало их довольно хорошую корреляцию.

Исследование термических свойств методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с понижением молекулярной массы (табл. 2). При этом, наблюдается закономерное снижение температуры стеклования.

При исследовании механических свойств ПСФ были получены стандартные образцы для испытаний методом литья под давлением, однако в связи с высокой вязкостью расплава, полимерные образцы ПСФ-1 и ПСФ-2 оказались непри-

Таблица 2. Термические свойства полисульфонов

Образец	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПСФ-1	189.7	439	455	475
ПСФ-2	188.0	446	474	505
ПСФ-3	188.7	485	502	514
ПСФ-4	188.0	471	494	508
ПСФ-5	186.3	469	488	504
ПСФ-6	185.8	478	495	507
ПСФ-7	181.2	471	493	507
ПСФ Ultrason S 6010	190.3	489	502	513
ПСФ-150	185.0	480	500	512

$T_{ст}$ — температура стеклования полимера; $T_{2\%, 5\%, 10\%}$ — температуры потери массы полимера 2, 5, 10% соответственно.

годны для переработки методом литья. ПСФ-7 с наиболее низкой ММ оказался чрезвычайно хрупок, что привело к разрушению отлитых образцов уже при извлечении из пресс-формы (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что образец ПСФ-3 имеет наиболее высокие значения ударной вязкости: при ударной нагрузке без надреза образцы не разрушаются, что свидетельствует о высокой пластичности и прочности данного материала. В дальнейшем, с повышением ПТР происходит последовательное снижение относительного удлинения и ударопрочности. ПСФ-4 демонстрирует более низкую ударопрочность, однако образцы показывают довольно хорошую стабильность свойств и стабильность полученных данных от образца к образцу. Напротив, для ПСФ-5 с более низкой ММ наблюдается плохая воспроизводимость данных при испытаниях на ударопрочность без надреза и растяжение — некоторые образцы разрушаются без пластического течения, тогда как другие имеют предел текучести. Возможно, что указанные эффекты связаны с широким ММР данного материала. Дальнейшее снижение ММ приводит к хрупкому характеру разрушения при растяжении, где предел текучести уже не обнаруживается (ПСФ-6). В целом, все образцы ПСФ имеют довольно близкие зна-

чения модуля упругости и прочности как при изгибе, так и при растяжении независимо от ММ. Таким образом можно сделать вывод, что снижение ММ приводит к закономерному снижению пластических свойств, что выражается в снижении ударопрочности и деформируемости материала.

Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО “Институт пластмасс”, Россия) показало, что ПСФ фирмы BASF имеет аналогичные синтезированному ПСФ-3 механические свойства, с незначительным превосходством последнего по модулю упругости и прочности. ПСФ-150 также характеризуется хорошим комплексом свойств, сравнимым с образцом ПСФ-4.

Таким образом, достигнутые при исследовании синтеза ПСФ результаты открыли широкие возможности для регулирования ММ, в результате направленного синтеза ПСФ были получены полимерные образцы с высокими физико-механическими свойствами, регулируемые в широком диапазоне.

С целью изучения влияния природы растворителя на свойства синтезируемых ПСФ была проведена серия синтезов в таких растворителях как НМП и ДМСО. Как показали исследования (табл. 4) синтез в НМП приводит к получению образцов с высокими значениями ММ, что сопоставимо с зарубежным аналогом ПСФ Ultrason S 6010.

Необходимо отметить, что в процессе переработки полимеры могут претерпевать значительные изменения, что может быть обусловлено как изменением их химической структуры, так и молекулярно-массовых характеристик. Образцы, синтезированные в ДМСО и НМП, оказались более темными (рис. 1), при этом для ПСФ, синтезированного в ДМСО, значение ПТР зафиксировать не удалось, так как полимер сшивается в экстракционной камере, что, по-видимому, связано с влиянием природы растворителя на процессы структурирования. ДМСО проявляет более высокую сольватирующую способность по сравнению

Таблица 3. Механические свойства ПСФ

Образец	ПТР, г/10 мин	$A_p, \text{кДж/м}^2$		$E_{изг}, \text{ГПа}$	$E_{раст}, \text{ГПа}$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$\sigma_{тек}, \text{МПа}$	$\sigma_{раст}, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$
		б/н	с/н						
ПСФ-3	2.5	н/р	6.0 ± 0.5	2.59	2.23	80.3	75.9	54	12.4
ПСФ-4	14.1	123.0 ± 13	2.5 ± 0.3	2.54	2.12	82.9	74.4	51	8.3
ПСФ-5	30.8	81.4 ± 67	3.2 ± 1.1	2.54	2.14	83.1	75.4	73.5	7.3
ПСФ-6	74.4	112.1 ± 59	3.1 ± 0.9	2.56	1.99	83.4	—	77.2	6.7
ПСФ Ultrason S 6010	13	н/р	5.6 ± 0.2	2.46	2.02	78.5	67.2	46	12.9
ПСФ-150	49	144.2 ± 20	3.6 ± 0.2	2.65	2.11	83.6	67.3	45	8.9

A_p — ударная вязкость; б/н — без надреза; с/н — с надрезом; н/р — не разрушился; $E_{изг}$ — модуль упругости при изгибе; $E_{раст}$ — модуль упругости при растяжении; $\sigma_{изг}$ — предел прочности при изгибе; $\sigma_{тек}$ — предел текучести; $\sigma_{раст}$ — предел прочности при растяжении; ϵ — относительное удлинение при разрыве.

Таблица 4. Свойства ПСФ, полученных в различных растворителях

Образец	Рас-тель	ПТР	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	M_p , кг/моль	M_w , кг/моль	M_n , кг/моль	M_w/M_n
ПСФ-8	НМП	10.2	452	479	500	191.9	74	77	35	2.2
ПСФ-9	ДМСО	Сшивается	436	461	487	186.2	16	23	4	5.8

с другими апротонными диполярными растворителями. Высокая сольватирующая способность ДМСО по отношению к фенолятам калия приводит к увеличению их нуклеофильности и, следовательно, к увеличению константы скорости реакции, приводящей к образованию гель-фракции, что, по-видимому, связано с протеканием наряду с основной реакцией получения линейного ПСФ, побочных реакций разветвления и сшивания [16]. При этом, наличие даже следовых количеств до 0.5% ДМСО приводит к нежелательным процессам структурирования при переработке полимера, т. к. ДМСО выступает в качестве радикального инициатора деструкции [17]. При температурах переработки наличие в полимерах центров ветвления снижает термостабильность полисульфона и приводит к структурированию полимера в результате высокотемпературного окисления. Однако нельзя исключить и влияние на процессы структурирования следовых количеств растворителя. Так, содержание в полимере следовых количеств (0.05 мас. %) ДМСО приводит к повышению вязкости расплава и потемнению полимера [17], что связано с сильной сольватацией концевых реакционных центров образующихся полимеров диметилсульфоксидом, что затрудняет его полное удаление из полимера. Это подтверждается тем, что, даже при длительной отмывке полимера, следы ДМСО сохранялись в ПСФ, о чем свидетельствовал и характерный запах окисленных форм данного растворителя при термической переработке.

3.3. Выбор перспективных синтезированных образцов ПСФ для получения пористых полволоконных мембран-подложек

Данные по измерению динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/растворитель (21/79 мас. %) представлены в табл. 5. Стоит отметить, что в случае полимерных растворов ПСФ/растворитель с ДМФА (кроме коммерческого ПСФ Ultrason S 6010) и с ДМСО не удалось получить гомогенные растворы для используемых в работе композиций (полимер полностью не растворялся). Объяснить данное обстоятельство, по-видимому, могут параметры растворимости Хансена. Так, к примеру, для коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 установлено, что НМП является лучшим растворителем из-за наименьшей разницы между их параметрами растворимости [18]. По мере увеличения для ПСФ Ultrason S 6010

данной разницы между параметрами растворимости ряд апротонных растворителей выглядит следующим образом: ДМАА-ДМФА-ДМСО [18, 19]. Из табл. 5 стоит отметить, что для формовочных растворов с растворителем ДМАА показатель динамической вязкости меньше, чем с НМП, на 10–60% в зависимости от молекулярной массы ПСФ.

Несмотря на близкие значения молекулярных масс полимеров динамическая вязкость раствора из коммерческого ПСФ-150 (0.8 Па с) значительно отличается от раствора из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 (3.0 Па с), который широко используется для получения полволоконных мембран различного применения. Наибольшую вязкость двухкомпонентных растворов ПСФ/НМП 26.2 Па с демонстрирует образец ПСФ-1 с наивысшей молекулярной массой, наименьшую – ПСФ-7, самый низкомолекулярный образец (0.2 Па с). Остальные формовочные растворы ПСФ/НМП демонстрируют значения динамической 0.7–5.0 Па с.

В табл. 5 также представлены данные по динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400, состав которых использовался нами для получения пористых асимметричных полволоконных мембран. Из табл. 5 можно обнаружить, что формовочные растворы из полимеров ПСФ-2 и ПСФ-3 (концентрация 21 мас. %) в НМП с добавлением порообразующей добавки

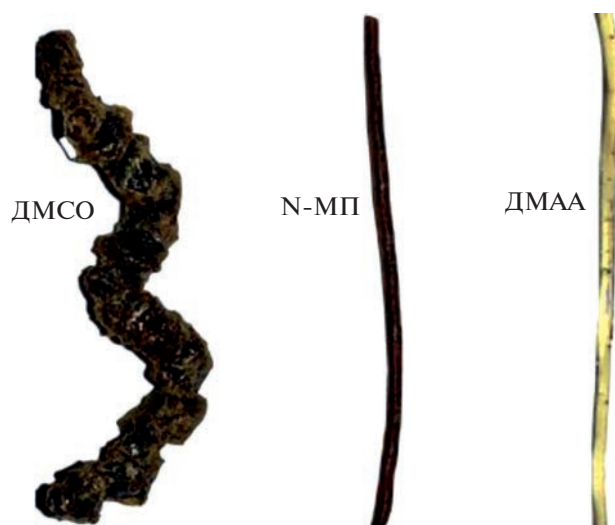

Рис. 1. Образцы ПСФ, синтезированных в различных растворителях после выхода из пластометра.

Таблица 5. Значения динамической вязкости формовочных растворов ПСФ/(НМП, ДМАА, ДМФА) и ПСФ/НМП/ПЭГ-400 при различных образцах ПСФ

Образец ПСФ	Динамическая вязкость, Па с			
	ПСФ/растворитель 21/79 мас. %			ПСФ/НМП/ПЭГ-400 21/49/30 мас. %
	НМП	ДМАА	ДМФА	
ПСФ-1	26.8	24.3	—	218.6
ПСФ-2	5.0	4.3	—	46.7
ПСФ-3	1.6	1.2	—	13.2
ПСФ-4	1.5	1.2	—	8.6
ПСФ-5	0.7	0.5	—	5.7
ПСФ-6	0.8	0.5	—	5.9
ПСФ-7	0.2	0.1	—	1.7
ПСФ Ultrason S 6010	3.0	2.6	3.7	27.2
ПСФ-150	0.8	0.6	—	6.3

ПЭГ-400 (30 мас. %) демонстрируют значение динамической вязкости 46.7, и 13.2 Па с, соответственно, (27.2 Па с для коммерческого ПСФ Ultrason S 6010). Данные значения соответствуют вязкостям формовочных растворов, используемых для получения асимметричных пористых полволоконных мембран [20]. Стоит отметить растворы с ПСФ-3 и ПСФ-4, имеющие практически одинаковые значения вязкости для растворов ПСФ/НМП — 1.6 и 1.5 Па с, соответственно, и существенно различающиеся для растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 — 13.2 и 8.6, соответственно.

3.4. Свойства пористых полволоконных мембран-подложек

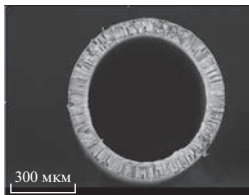
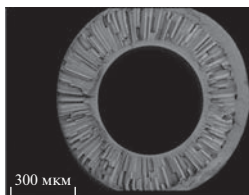
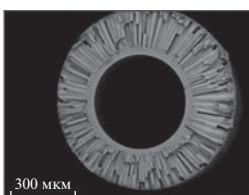
На основании полученных данных по вязкости из формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 с образцами ПСФ-2 и ПСФ-3 были сформованы пористые полволоконные мембраны. Для сравнения получили полволоконную мембрану из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010. СЭМ микрофотографии скола поперечного сечения представлены в табл. 6. Можно заметить, что получаемые полволоконные мембраны имеют асимметричную структуру с тонким селективным слоем и пористой подложкой, пронизанной пальцеобразными макропустотами. Можно отметить, что видимых изменений в морфологии внутренней и внешней поверхностей с изменением образцов ПСФ не наблюдается. Из данных СЭМ-микрофотографий оценивались геометрические параметры полого волокна, такие как средний внешний $D_{\text{внеш}}$ и внутренний диаметры, толщина стенки волокна d . Полученные результаты приведены в табл. 6. Можно заметить существенные отличия в геометрии получаемых полволоконных мембран. По всей видимости, данные различия можно объяснить отличающимися вязкостями формовочных растворов. Аналогичные зависимости были получены в работе [21], где для одного поли-

мера (в работе использовалась коммерческий ПСФ Ultrason S 6010) с уменьшением вязкости формовочного раствора происходило уменьшение стенки полого волокна при одновременном увеличении его внешнего и внутреннего диаметров.

В табл. 6 представлены данные по газопроницаемости и идеальной селективности пар газов He/N₂ полволоконных мембран, полученных из формовочных растворов различных образцов ПСФ. Полволоконная мембрана, полученная из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010 демонстрирует проницаемость по N₂ 5.0 м³/бар м² ч и селективность по паре газов He/N₂ 2.5. Данная величина идеальной селективности свидетельствуют о том, что в полученной мембране реализуется транспорт газов, приближенный к кнудсеновскому режиму. Так в режиме кнудсеновского течения газов α для пары газов He/N₂ составляет 2.7. Полволоконные мембраны, полученные из синтезированного полимера ПСФ-3 демонстрируют большие в сравнении с коммерческим ПСФ Ultrason S 6010 значения проницаемости: P/l (N₂) = 47.5 м³/бар м² ч, но меньший показатель селективности: α (He/N₂) = 1.7. Полволоконная мембрана из ПСФ-2 с наибольшей из представленных полимеров молекулярной массой (M_w = 139 кг/моль) демонстрирует как наименьшие значения газопроницаемости (P/l (N₂) = 2.1 (м³/бар м² ч)), так и невысокие значения селективности (α (He/N₂) = 1.9). Величины селективности для полволоконных мембран, полученных из синтезированных полимеров, указывают на смешанный режим газового потока, среднее между потоками Кнудсена и Пуазейля (α = 1.0 для пары газов He/N₂).

Полученные результаты по селективности позволяют, в свою очередь, оценить размер пор полволоконных мембран-подложек на уровне 2–50 нм. Данное обстоятельство делает полученные мембраны перспективными для использова-

Таблица 6. Свойства полученных в работе полуволоконных мембран-подложек

Образец	$D_{\text{внеш}}, \text{мм}$	$d, \text{мкм}$	$P/l (\text{N}_2),$ ($\text{м}^3/\text{бар м}^2 \text{ч}$)	$\alpha (\text{He}/\text{N}_2)$	СЭМ
ПСФ-2	0.71	80	2.1	1.9	
ПСФ-3	0.88	220	47.5	1.7	
ПСФ Ultrason S 6010	0.83	200	5.0	2.5	

ния в качестве подложек для создания газоразделительных полуволоконных мембран с селективными слоями, например, из зарекомендовавшего себя для разделения низших углеводородов полимера полидециметилсилоксана [22, 23].

ВЫВОДЫ

Методом изменения соотношения мономеров по правилу неэквивалентности функциональных групп в процессе поликонденсации в избытке 4,4'-дихлордифенилсульфона в среде ДМАА синтезированы полимеры в широком диапазоне молекулярных масс от 42000 до 184000 г/моль. Исследование термических свойств методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с понижением молекулярной массы. При этом, наблюдается закономерное снижение температуры стеклования. Показано, что снижение ММ приводит к снижению пластических свойств, что выражается в снижении ударопрочности и деформируемости материала. Сравнение механических свойств, синтезированных ПСФ и промышленных марок ПСФ Ultrason S 6010 (BASF, Германия) и ПСФ-150 (ОАО "Институт пластмасс", Россия) показало, что синтезированные полимеры не уступают коммерческим аналогам, а отдельные образцы превосходят их по модулю упругости и прочности.

Из синтезированных полимеров были получены двухкомпонентные формовочные растворы ПСФ/(НМП, ДМАА, ДМФА и ДМСО) и трех-

компонентные ПСФ/НМП/ПЭГ-400. На основании полученных результатов по динамической вязкости формовочных растворов были отобраны перспективные образцы синтезированных ПСФ для получения пористых полуволоконных мембран-подложек. Такими образцами являлись ПСФ-2 и ПСФ-3 с вязкостью формовочных растворов ПСФ/НМП/ПЭГ-400 (21/49/30 мас. %) 46.7 и 13.2 Па с соответственно. Из данных растворов с отобранными полимерами были сформованы пористые асимметричные полуволоконные мембраны. Обнаружено, что полуволоконные мембраны-подложки из образца ПСФ-3 обладают высокой газопроницаемостью ($P/l (\text{N}_2) = 47.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ч бар}$) в 9.5 раз большей по сравнению с полуволоконной мембраной из коммерческого ПСФ Ultrason S 6010. Таким образом, полученные из синтезированных ПСФ с выбранными значениями молекулярной массы подложки являются перспективными для создания высокопроизводительных композиционных газоразделительных полуволоконных мембран.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии" ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M.R., Sakinah M., Hiroaki O. // J. Membrane Science. 2007. V. 299. № 1–2. P. 97–113.
2. Makdissy G., Croué J.P., Amy G., Buisson H. // Water Science and Technology: Water Supply. 2004. V. 4. № 4. P. 205–212.
3. Kang Y., Obaid M., Jang J., Ham M.H., Kim I.S. // Chemosphere. 2018. V. 207. P. 581–589.
4. Koga Y., Fujieda H., Meguro H., Ueno Y., Aoki T., Miwa K., Kainoh M. // Artificial organs. 2018. V. 42. № 9. P. E246–E258.
5. Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Zhao L., Huang W., Volkov V.V., Huang Z. // Fibers. 2021. V. 9. P. 28.
6. Sengur-Tasdemir R., Urper-Bayram G.M., Turken T., Ates-Genceli E., Tarabara V.V., Koyuncu I. // J. Water Process Engineering. 2021. V. 42. P. 102100.
7. Lim Y.-G., Bak C., Kim Y.-D. // Chemical Engineering J. 2022. V. 433. P. 134616.
8. Mansur S., Othman M.H.D., Abidin M.N.Z., Ismail A.F., Abdul Kadir S.H.S., Goh P.S., Hasbullah H., Ng B.C., Abdullah M.S., Mustafar R. // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P. 106141.
9. Peechmani P., Othman M.H.D., Kamaludin R., Puteh M.H., Jaafar J., Rahman M.A., Ismail A.F., Abdul Kadir S.H.S., Illias R.M., Gallagher J., Djuli S.M. // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P. 105873.
10. Borisov I., Vasilevsky V., Matveev D., Ovcharova A., Volkov A., Volkov V. // Fibers 2019. V. 7. № 12. P. 110. 11.
11. Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozhchil R., Bilydukevich A., Volkov V. // Fibers. 2017. V. 5. № 1. P. 6.
12. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 373–379. (англоязычная версия: Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 6. P. 351–356.)
13. Бильдюкевич А.В., Усоский В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 4. С. 247. (англоязычная версия: Bilydukevich A.V., Usosky V.V. // Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. № 8. P. 652–658.)
14. Курданова Ж.И. // Дис. к-та хим. наук: 02.00.06. 2017. 126. с.
15. Коршак В.В., Виноградова С.В. // М.: Наука. 1972. 445. с.
16. Шапошникова В.В. // Дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. 2013. 376 с.
17. Калугина Е.В. // Дис. д-ра хим. наук: 02.00.06. 2003. 342 с.
18. Xie Q., Zhang S., Hong Z., Ma H., Liu C., Shao W. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 48. P. 16464–16475.
19. Thuyavan, Y., Anantharaman N., Arthanareeswaran G., Ismail A.F. // J. Chemical Technology & Biotechnology. 2016. V. 91. № 10. P. 2568–2581.
20. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2016. Т. 6. № 2. С.113–137. (англоязычная версия: Bilydukevich A.V., Plisko T.V., Usosky V.V. Petroleum Chemistry. 2016. V. 56. № 5. P. 379–400.)
21. Matveev D., Borisov I., Vasilevsky V., Karpacheva G., Volkov V. // Membranes. 2022. V. 12. № 12. P. 1257.
22. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 134. P. 156–165.
23. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. P. 116696.

Properties of Polysulphones Synthesized for Forming of Porous Hollow-Fiber Membranes

I. L. Borisov^{1,*}, D. N. Matveev¹, T. S. Anokhina¹, K. T. Shakhmurzova², A. A. Zhansitov², A. L. Slonov², Zh. I. Kurdanova², S. Yu. Khashirova^{1, 2}, and V. V. Volkov¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky prospect, 29, Moscow, 119991 Russia

²Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004 Russia

*e-mail: boril@ips.ac.ru

For the first time, for the problem of hollow fiber membranes spinning, polysulfones in a wide range of molecular weights (42000–184000 g/mol) were synthesized in such aprotic dipolar solvents as dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide. The dependence of the thermal and mechanical properties of polysulfones on molecular weight characteristics has been studied. A comparison of the mechanical properties of the synthesized PSF, commercial PSF Ultrason S 6010 (BASF, Germany) and PSF-150 (JSC Institute of Plastics, Russia) showed that the synthesized polymers are not inferior to commercial analogues. Some synthesized polymers surpass commercial PSF in terms of elasticity and strength modulus. Based on the study of the spinning solutions dynamic viscosity, promising PSF samples were selected for the formation of porous hollow fiber supports. It was found that hollow-fiber porous support from a PSF sample with a molecular weight of 110000 g/mol have a high nitrogen permeability of 47.5 m³/m² · h · bar. Such supports are promising for casting highly permeable composite membranes with a thin selective layer.

Keywords: polysulfone, molecular weight, hollow fiber membranes, thermal properties