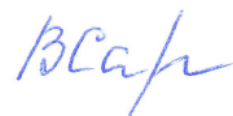


На правах рукописи



С а р а п у л о в а В е р о н и к а В л а д и м и р о в н а

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АМФОЛИТОВ НА
ТРАНСПОРТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ВИНА**

02.00.05-электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар

2016

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Письменская Наталия Дмитриевна

**Официальные
оппоненты:** доктор химических наук **Вольфович Юрий
Миронович**, главный научный сотрудник ФГБУН
Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН

кандидат химических наук **Елисеева Татьяна
Викторовна**, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное учре-
ждение высшего образования «Южный федераль-
ный университет», г. Ростов-на-Дону.

Защита диссертации состоится «14» марта 2017 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ионообменные мембраны (ИОМ) все шире применяются в процессах концентрирования, очистки, разделения продуктов биохимической переработки биомассы, а также стабилизации и кондиционирования жидких сред пищевой промышленности. Как правило, эти среды являются многокомпонентными. Например, виноматериалы могут содержать свыше 600 веществ, в том числе сильно гидратированные полисахариды и танины, а также амфолиты (многоосновные карбоновые кислоты, аминокислоты, антоцианы и др.). Полярные группы амфолитов вступают в реакции протонирования - депротонирования в водных растворах. Поэтому заряд амфолита напрямую зависит от значения pH среды. Сопряжение химических реакций с переносом амфолитов в мембранных системах в значительной мере усложняет исследование этих процессов. Поэтому круг таких работ весьма ограничен. Благодаря исследованиям Бобрешовой О.В., Васильевой В.И., Елисеевой Т.В., Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Шапошника В.А., Vazinet L., Koter S., Pourcelly G., Sistat Ph. показано, что способность амфолитов менять заряд в зависимости от pH среды приводит к появлению транспортных механизмов, которые не наблюдаются в случае сильных электролитов, таких как NaCl. Среди них барьерный и циркуляционный эффекты переноса амфолита в электродиализном канале обессоливания, а также эффекты облегченной диффузии и электродиффузии через ионообменную мембрану. В работах Koter S., Mafe S., Sistat P. показано, что доннановское исключение протонов – продуктов реакций протонирования-депротонирования амфолитов может привести к обогащению внутреннего раствора анионообменной мембраны многозарядными противоионами. Однако эти теоретические результаты в основном имеют косвенные экспериментальные подтверждения. Мало исследованными остаются механизмы отравления ИОМ амфолит содержащими жидкими средами пищевой промышленности. В частности, не ясно, почему анионообменные мембраны (АОМ) деградируют гораздо сильнее, чем катионообменные (Garcia-Vasquez W.). Высказано предположение, что причиной отравления АОМ, контактирующих с виноматериалами, являются полифенолы (Audinos R.) – антоцианы или их соединения с танинами и сахарами. Однако детали механизмов влияния этих и других амфолитов на структуру и транспортные характеристики АОМ остаются неизученными. Более глубокое понимание этих механизмов может открыть дополнительные возможности для совершенствования мембранных технологий и увеличения жизненного цикла ИОМ. Вино является слишком сложной системой, поэтому более целесообразным представляется исследование его модельных растворов.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе РФФИ, гранты №№ 12-08-93106 НЦНИЛ_а, 13-08-96508 p_юг_а, 15-58-160019НЦНИ_а, а также 7-й рамочной программой Евросоюза «CoTraPhen» PIRSES-GA-2010-269135.

Целью работы является получение новых знаний о механизмах влияния амфолитов, входящих в состав модельных растворов вина, на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран.

Задачи исследования:

- изучить, влияние природы амфолита (способность вступать в реакции протонирования – депротонирования, степень гидратации) на структурные и транспортные характеристики АОМ;
- определить возможные механизмы отравления АОМ органическими амфоли-

тами - компонентами вина;

- оценить характер воздействия амфолитов на поверхность АОМ и выявить взаимосвязь между характеристиками этой поверхности и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации: генерацией H^+ , OH^- ионов и электроконвекцией.

Научная новизна.

Впервые получены прямые экспериментальные доказательства увеличения рН внутреннего порового раствора гомогенных АОМ по сравнению с рН внешнего раствора электролита. Впервые представлено детальное теоретическое обоснование следствий этого явления при контакте АОМ с амфолит-содержащими растворами: обогащение внутреннего раствора АОМ многозарядными анионами амфолитов или изменение знака их заряда по сравнению с внешним раствором; увеличение удельной электропроводности АОМ с разбавлением внешнего раствора.

Установлено, что одной из причин увеличения диффузионной проницаемости АОМ при длительном контакте с растворами сильно гидратированных амфолитов является рост объема пор.

Показано, что амфолиты (анионы винной кислоты, антоцианы) и их соединения с другими компонентами вина, в частности танинами, играют ключевую роль в ухудшении транспортных характеристик АОМ и изменении способности их поверхности к генерации H^+ , OH^- ионов.

Практическая значимость.

Предложена методика цветовой индикации рН внутреннего раствора ионообменных материалов. В качестве индикатора используются антоцианы, которые обеспечивают цветовые переходы в широком диапазоне рН. С помощью этой методики показано, что рН внутреннего раствора АОМ, находящихся в контакте с амфолитами – компонентами модельных растворов вина, на 3 и более единиц превышает рН внешнего раствора.

Установлено, что солевая регенерация контактировавших с вином образцов ведет к существенному улучшению электропроводности и селективности АОМ. Удельная электропроводность таких мембран лишь на 20-30 % ниже, чем у исходных, в то время как после отравления вином она снижается на 200-300%. В исследованном диапазоне концентраций $NaCl$ (0.1 М – 2.0 М) числа переноса ионов Cl^- в регенерированных АОМ отличаются от исходных мембран не более, чем на 4% (гомогенные мембраны) и 10% (гетерогенные мембраны). Причиной, по-видимому, является частичное разрушение сложных коллоидных структур в порах мембран. Проработка АОМ в наложенном электрическом поле усиливает этот эффект.

Результаты исследований используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Мембранные технологии в решении экологических проблем», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия».

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальное и теоретическое подтверждение увеличения рН внутреннего раствора АОМ по сравнению с внешним амфолит содержащим раствором и результаты изучения влияния этого эффекта на электропроводность мембран в разбавленных и умеренно разбавленных растворах.

2. Результаты экспериментальных исследований структуры, транспортных и электрохимических характеристик девяти экспериментальных и серийно выпускаемых АОМ и ионообменных смол с учетом эволюции их свойств после контакта с амфолит содержащими модельными растворами вина.

3. Механизмы отравления объема и поверхности АОМ в амфолит-содержащих модельных растворах вина.

Личный вклад соискателя. Подготовка образцов ионообменных смол (ИОС) и АОМ, визуализация их срезов и поверхности, исследование химического состава, электрохимических и транспортных характеристик, а также расчет рН внутреннего раствора мембран и их электропроводности в зависимости от рН внешнего раствора выполнен лично соискателем. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях: MELPRO (Прага, Чешская Республика, 2014, 2016), “Euromembrane” (Лондон, Великобритания, 2012; Аахен, Германия, 2015), «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Krasnodar, Russia, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016), всероссийских конференциях с международным участием ФАГРАН (Воронеж, 2015), «Мембраны» (Владимир, 2013; Нижний Новгород, 2016).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 14 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 192 страницах машинописного текста, включая 76 рисунков, 21 таблицу, список литературных источников (244 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В **первой главе** рассмотрены мембранные технологии переработки жидких сред фармацевтической и пищевой промышленности. Особое внимание уделено тартратной стабилизации вин и коррекции рН с использованием электродиализа. Проанализирован компонентный состав вина и возможные химические и физико-химические механизмы взаимодействия его составляющих с матрицей и функциональными группами ИОМ. Обобщены известные механизмы отравления мембран с заряженными и незаряженными стенками пор.

Во **второй главе** представлены объекты (табл. 1) и методы исследований. Матрицы гомогенных (Astom, Япония) и большинства гетерогенных (ОАО Щёкино-азот, Россия) АОМ, а также анионообменных смол (АОС), из которых изготовлены мембраны, являются сополимером полистирола с дивинилбензолом (ДВБ+ПС), и содержат преимущественно четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Смола ЭДЭ-10П и мембрана МА-40 имеют алифатическую матрицу с третичными и вторичными аминогруппами.

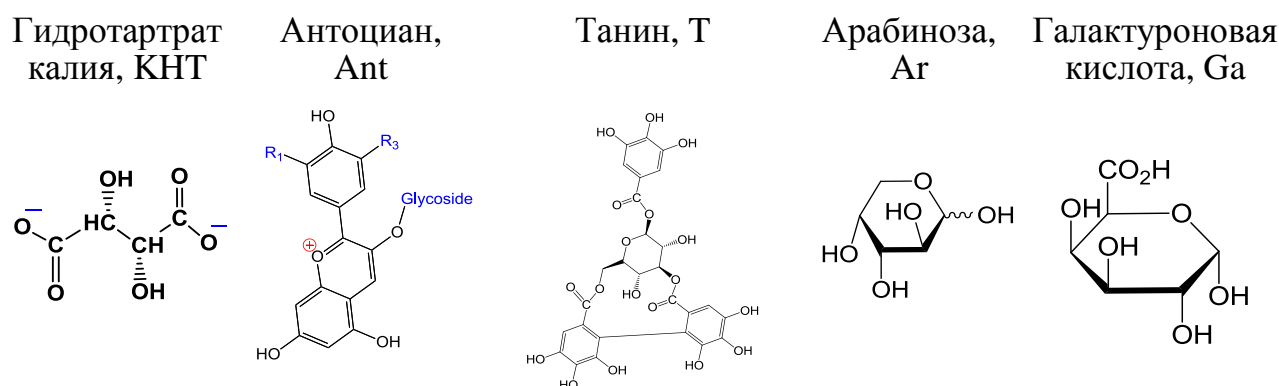
Исследования проведены в растворах NaCl, красном вине (W) и его модельных растворах. Наименьшее количество компонентов содержит раствор гидротартрата калия (КНТ). Стандартный модельный раствор вина (WSTS) содержит 2.0 г дм⁻³ винной кислоты, 0.48 г дм⁻³ уксусной кислоты, 1.0 г дм⁻³ молочной кислоты, 0.36 г дм⁻³ CaCl₂, 0.4 г дм⁻³ KCl и имеет рН=3.25. Структурные формулы и обозначения веществ, добавлявшихся к WSTS представлены в табл.2.

Таблица 1 – Некоторые характеристики исследованных АОМ и ИОС

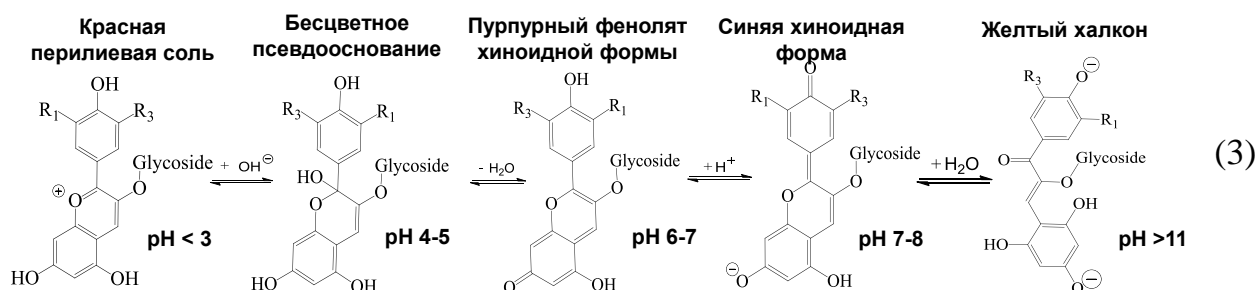
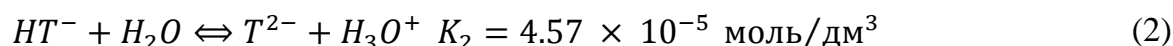
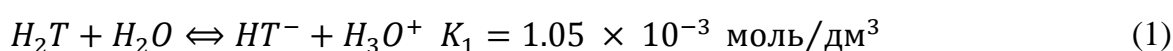
Марка	*Фиксированные группы	Ионообменная матрица	**ИС	***f ₂	****Обменная ёмкость, ммоль см ⁻³
<i>ИОС</i>					
ЭДЭ-10-П	=NH ⁺ , -NH ₂ ⁺ , ≡N	ЭХГ+ПЭПА	нет	-	2.34
АВ-17-8	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ8%+ПС	нет	-	1.24
КУ-2-8	-SO ₃ ⁻	ДВБ2%+ПС	нет	-	1.8
<i>гомогенные АОМ</i>					
АХ	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПВХ	0.11±0.02	1.95±0.02
АМХ	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПВХ	0.11±0.02	0.91±0.02
АМХ-Sb	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПВХ	0.11±0.02	1.33±0.02
<i>гетерогенные АОМ</i>					
МА-40	=NH ⁺ , -NH ₂ ⁺ , ≡N	ЭХГ+Т2-	ПЭ	0.18±0.02	3.2±0.03
МА-41	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПЭ	0.21±0.02	1.25±0.02
МА-41П	-N ⁺ (CH ₃) ₃	ДВБ+ПС	ПЭ	0.26±0.02	0.92±0.02

* данные фирм-производителей; ** инертное связующее; *** объемная доля межгелевой фазы в растворе NaCl; **** набухшая смола (мембрана) в СГ – форме

Таблица 2 – Структурные формулы и обозначения компонентов вина



Амфолитами являются КНТ (1), (2) и антоцианы (3).



Толщину, влагосодержание, обменную ёмкость мембран определяли стандартными методами. Суммарную удельную поверхность пор АОМ находили методом стандартной контактной эталонной порометрии [1]. Изображения поверхности и сре-

1 Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Черняева М.А. и др // Серия. критические технологии. Мембраны. 2008. № 3. С. 35-40.

зов набухших мембран получали с использованием оптических микроскопов AxioCam MRc5 ZEISS (программное обеспечение Axiovision Rel. 4.8) и Альтами БИО-2. Оптическую визуализацию морфологии поверхности АОМ проводили с помощью камеры ТМ-44021ZCC атомно-силового микроскопа JEOL 5400. Химический состав поверхности и срезов АОМ изучали с применением НПВО-ИК-Фурье- спектроскопии (спектрометр Vertex-70, Bruker Optics). Динамические контактные углы смачивания поверхности набухших мембран определяли по методике и в ячейке, описанной в [2]. Заряд поверхности находили из измерений потенциала течения с использованием щелевой ячейки, представленной в [3]. Удельную электропроводность АОМ в исследуемых растворах измеряли дифференциальным методом с применением «ячейки-пинцета». Диффузионную проницаемость АОМ находили в двухкамерной проточной ячейке [4]: одна сторона АОМ изначально контактировала с дистиллированной водой, другая сторона – с раствором NaCl заданной концентрации.

Селективность мембран оценивали по формулам [5]:

$$T_{Na^+} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^*F^2C}{2RT\kappa^*}}, \quad T_{Cl^-} = 1 - T_{Na^+} \quad (4)$$

где T_{Na^+} - эффективное число переноса ко-ионов, T_{Cl^-} - эффективное число переноса противоионов, κ^* - удельная электропроводность мембраны в растворе заданной концентрации; P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости.

Вольтамперные характеристики (ВАХ), спектры электрохимического импеданса (СЭИ) и числа переноса противоионов в АОМ измеряли в 0.02 М растворе NaCl с использованием проточной четырехкамерной ячейки на установке, описанной в работе [6]. Исследуемая АОМ образовывала канал обессоливания (КО) с сульфокислотной катионообменной мембраной МК-40. Расположенная со стороны анода вспомогательная АОМ предотвращала проникновение продуктов электродных реакций к исследуемой мембране. Площадь поляризуемого участка $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние $h = 0.65 \text{ см}$, средняя линейная скорость протока раствора $V = 0.4 \text{ см/с}$. Среднюю по длине канала плотность предельного тока рассчитывали по уравнению Левека. Для изучаемых систем $i_{lim}^{theor} = 3.0 \text{ мА см}^{-2}$. Полный импеданс мембранной системы определяли по разности значений, измеренных при наличии мембраны ($Z_{mb+cap+sol}$) и в её отсутствии ($Z_{cap+sol}$). Все эксперименты проводили при $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Перед началом экспериментов все АОМ и АОС прошли солевую подготовку, а затем уравнивались с исследуемыми жидкими средами. Для изучения кинетики отравления АОМ вином использовали двухкамерную ячейку. Одна сторона образца находилась в контакте с вином, другая – с дистиллированной водой. Эти образцы помечены индексом w . Цифры рядом с индексом соответствуют времени контакта АОМ с вином в часах. Перед измерениями образцы (w) выдерживали в 0.02 М растворе NaCl в течение 24 часов.

2 Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D. *et al* // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412.

3 Sabbatovskii K.G., Vilenskii A.I., Sobolev V.D. // Colloid J. 2016. V. 78, №. 4. P. 573.

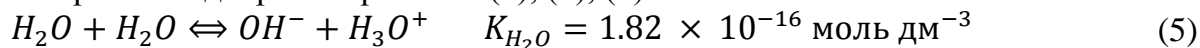
4 Пат. 100275 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01). / В.В. Никоненко, Е.Е. Ведерникова, Н.Д. Письменская

5 Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. // Electrochim. Acta. 2004. V. 49, P. 1711-1717.

6 Pismenskaya N., Nikonenko V.V., N.A. Melnik *et al* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 11. P. 2145.

Глава 3 посвящена анализу влияния природы амфолита (способность вступать в реакции протонирования-депротонирования, высокая степень гидратации) на структуру и электропроводность АОМ.

Предложена модель, которая рассматривает АОМ как гомогенный заряженный гель. Модель предполагает протекание во внешнем и внутреннем растворе реакций протонирования-депротонирования (1), (2), (5):



равновесное распределение ионов между АОМ и раствором:

$$\frac{\bar{C}_i^{1/z_i}}{\bar{C}_j^{1/z_j}} = K_j^i \frac{C_i^{1/z_i}}{C_j^{1/z_j}}, \quad (6)$$

(уравнение (6) записано для случая $i = OH^-$ и $j = HT^-$; символ $\bar{\quad}$ обозначает гелевую фазу мембраны);

соблюдение условия электронейтральности во внешнем растворе и в гелевой фазе:

$$C_{HT^-} + 2C_{T^{2-}} = C_{K^+} + C_{H^+} \quad (7)$$

$$\bar{C}_{HT^-} + 2\bar{C}_{T^{2-}} + \bar{C}_{OH^-} = \bar{C}_{K^+} + \bar{Q} \quad (8)$$

Считается, что концентрация иона H^+ в гелевой фазе незначительна, поскольку он является одним из коионов. Чтобы определить компонентный состав амфолита в мембране, нужно найти шесть концентраций (\bar{C}_{H_2T} , \bar{C}_{HT^-} , $\bar{C}_{T^{2-}}$, \bar{C}_{OH^-} , \bar{C}_{H^+} и \bar{C}_{K^+}). Так как \bar{C}_{H_2T} не имеет заряда, можно предположить что:

$$\bar{C}_{H_2T} = C_{H_2T} \quad (9)$$

Уравнение (9) является следствием равенства химического потенциала молекул H_2T , распределенных между раствором и мембраной. Концентрации анионов, входящих в формулу (8), можно выразить как функции от \bar{C}_{OH^-} . \bar{C}_{HT^-} из формулы (6). Концентрации отдельных компонентов амфолита во внешнем растворе нетрудно найти с использованием констант химических реакций по уравнениям (1) – (3), (7), если известны рН и суммарная концентрация ионов K^+ в растворе, C_{K^+} .

В результате таких подстановок в уравнение (6) получаем квадратное уравнение:

$$2 \frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_w K_{HT^-}^{OH^-}} \frac{C_{HT^-}}{C_{OH^-}} (\bar{C}_{OH^-})^2 + \left(\frac{C_{HT^-}}{K_{HT^-}^{OH^-} C_{OH^-}} + 1 \right) \bar{C}_{OH^-} - (\bar{Q} + \bar{C}_{K^+}) = 0, \quad (10)$$

решением которого является выражение:

$$\bar{C}_{OH^-} = (-b + \sqrt{b^2 + 4ac})/2a, \quad (11)$$

где

$$a = 2 \frac{\bar{K}_2}{\bar{K}_w K_{HT^-}^{OH^-}} \frac{C_{HT^-}}{C_{OH^-}}; \quad b = 1 + \frac{C_{HT^-}}{K_{HT^-}^{OH^-} C_{OH^-}}; \quad c = \bar{Q} + \bar{C}_{K^+} \quad (12)$$

Ион K^+ является коионом для анионообменной мембраны, следовательно, в первом приближении \bar{C}_{K^+} можно пренебречь по сравнению с \bar{Q} . Предполагается, что все константы, описывающие равновесия между различными формами амфолита во внутреннем растворе мембраны, такие же, как во внешнем растворе. Константа ионообменного равновесия (6) считается равной 1.

Электропроводность АОМ, $\bar{\kappa}$, рассчитывали по формуле:

$$\bar{\kappa} = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \bar{D}_i \bar{C}_i, \quad (13)$$

где F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

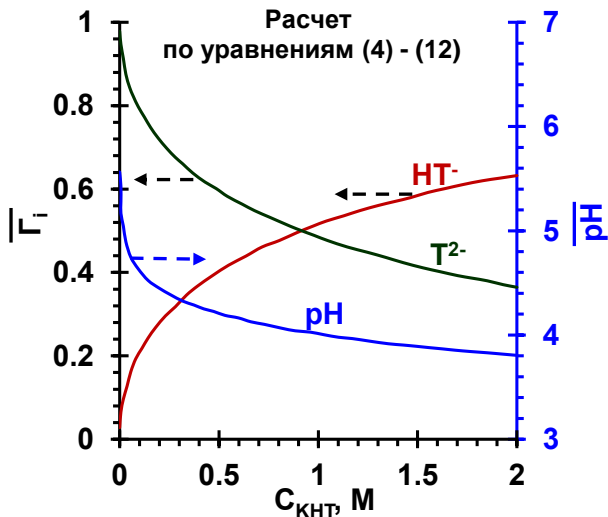


Рисунок 1 – Эквивалентные доли HT^- , T^{2-} и pH внутреннего раствора АОМ как функции концентрации внешнего раствора КНТ ($pH=3.6$)

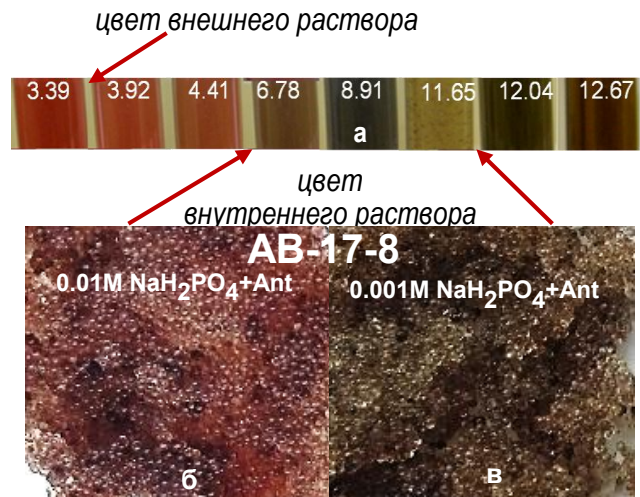


Рисунок 2 – Шкала цветов буферных растворов в присутствии антоциана (а) и окраска смолы АВ-17-8 в 0.01 М и в 0.001 М растворах NaH_2PO_4 (б) с добавлением антоциана ($C=2$ мг $дм^{-3}$) в качестве цветового индикатора (в). Цифрами (а) обозначены значения pH раствора

Проведенные расчеты (рис. 1) показывают, что pH внутреннего раствора АОМ растет с разбавлением внешнего раствора. Одновременно с ростом pH в гелевой фазе АОМ имеет место увеличение доли двухзарядных ионов и уменьшение доли однозарядных ионов. Эффект заметно усиливается в разбавленных растворах ($C < 0.1$ М). Получены прямые доказательства увеличения pH внутреннего раствора АОС и АОМ по сравнению с внешним амфолит содержащим раствором (рис. 2). Например, в случае мембраны АМХ сдвиг pH по сравнению с равновесным раствором 0.01 М КНТ ($pH = 3.6$) составляет 5 единиц. Из данных, полученных для других ионообменных материалов, следует, что pH внутреннего раствора АОМ на 3 и более единиц выше по сравнению с pH внешнего амфолит содержащего раствора. В качестве цветового индикатора использованы антоцианы, строение которых (3) и цвет (рис. 2а) меняется в зависимости от pH среды.

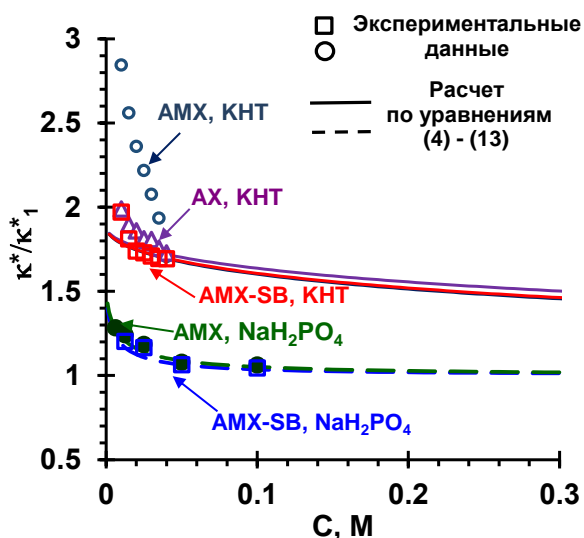


Рисунок 3 – Концентрационная зависимость удельной электропроводности АОМ (κ^*), нормированной на ее электропроводность в однозарядной форме (κ^*_1) амфолита

Обогащение внутреннего раствора АОМ двухзарядными анионами ведет к увеличению κ^* мембран (рис. 2) с разбавлением внешнего раствора. Наклон концентрационной зависимости электропроводности АОМ в разбавленных растворах амфолитов зависит от значения $(pK_2 + pK_1)/2$. Например, это значение равно 3.66 (КНТ) и 4.67 (NaH_2PO_4): чем оно меньше, тем сильнее, при прочих равных условиях, сдвиг pH в щелочную область, тем выше содержание в гелевой фазе мембраны двухзарядных анионов амфолита и тем заметнее наклон кривых (рис. 2) в области разбавленных растворов.

Установлено, что толщина АОМ заметно растет во время их пребывания в растворах, которые содержат амфолиты, характеризующиеся высокими числами гидратации (рис. 4). Показано, что длительное (150 часов) пребывание АОМ в таких растворах приводит к увеличению объемной доли гелевой фазы (табл. 3), влагосодержания мембран (рис. 4) и росту площади удельной интегральной внутренней поверхности пор (табл. 3) по сравнению с растворами NaCl: чем меньше степень сшивки ионообменного материала АОМ и выше числа гидратации амфолита, тем сильнее проявляются эти эффекты.

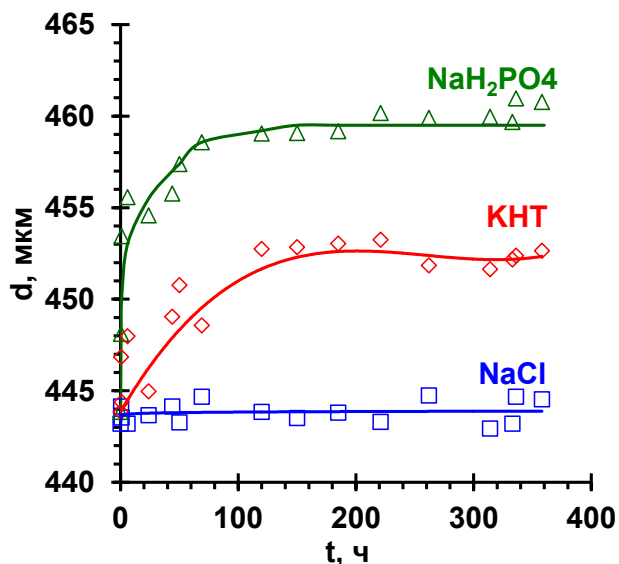


Рисунок 4 – Кинетические зависимости толщины мембраны МА-41 находящейся в контакте с растворами NaCl и амфолитов

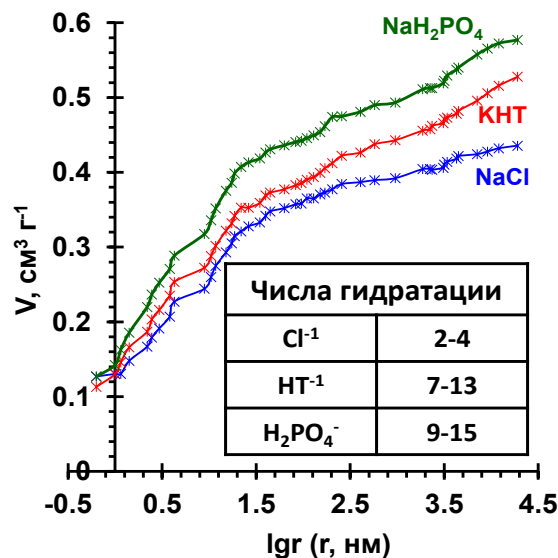


Рисунок 5 – Распределение воды по эффективным радиусам пор МА-41 после ее контакта с растворами NaCl и амфолитов в течение 150 часов¹

Таблица 3 – Площадь удельной (в расчете на 1 г сухой мембраны) интегральной внутренней поверхности пор (S_t) и значение объемной доли межгелевой фазы АОМ, находившихся в 0.02 М растворах NaCl и КНТ в течение 100 часов

АОМ	$S_t, \text{M}^2 \text{g}^{-1}_{\text{dry}}$		f_2	
	NaCl	КНТ*	NaCl	КНТ*
АМХ	290	340	0.10±0.1	-
АМХ-Sb	290	340	0.12±0.1	0.16±0.2
АХ	380	450	0.12±0.1	
МА-41	370	410	0.21±0.1	0.27 ±0.2

*измерена в NaCl после пребывания АОМ в контакте с КНТ в течение 150 часов

Причиной наблюдаемых явлений, по-видимому, является рост доли связанной воды во внутреннем растворе АОМ при замене NaCl на КНТ или NaH₂PO₄, что вызывает повышение осмотического давления и приводит к растяжению эластичной полимерной матрицы.

В главе 4 приведены результаты исследований транспортных характеристик АОМ после контакта с вином или его многокомпонентными модельными растворами, а также после обработки этих образцов растворами NaCl.

Показано (рис. 6), что контакт всех исследованных АОМ с вином ведет к резкому (в 15-30 раз) падению их удельной электропроводности κ_w^* (и росту поверхностного сопротивления) по сравнению с κ_{NaCl}^* исходных образцов (перед погружением в

¹Порометрические кривые исследуемых мембран получены Фоменко М.А.

вино образцы находились в 0.02 М растворе NaCl). Причем $\kappa_{NaCl}^* / \kappa_w^*$ в случае гомогенных АОМ оказывается больше, чем в случае гетерогенных АОМ.

Одновременно с уменьшением κ_w^* , как и в случае КНТ, регистрируется рост линейных размеров поверхности и толщины мембран. Из анализа кривых потенциометрического титрования АОМ следует, что

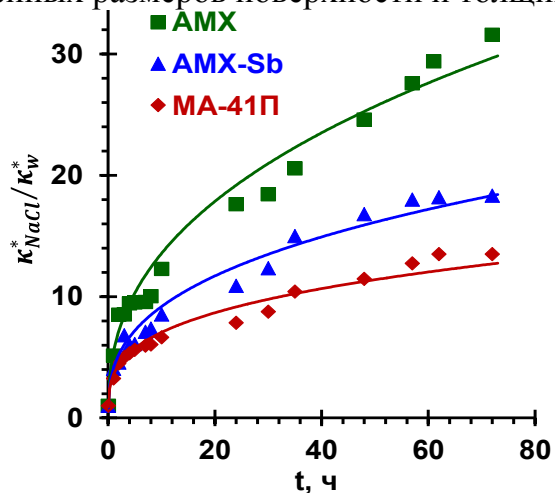


Рисунок 6 – Кинетические зависимости удельной электропроводности исходных образцов АОМ (в 0.02 М растворе NaCl), нормированные на их удельную электропроводность в вине

после пребывания в вине суммарная обменная емкость образцов изменяется незначительно, однако доля вторичных аминов ($pK=6-8$) в ней сокращается. До 20% обменной емкости АОМ составляют фенольные гидроксильные группы ($pK=10-11$), которые отсутствуют в исходных образцах. Наличие этих групп обусловлено появлением в АОМ_w антоцианов и танинов. Помимо этих веществ в образцах АОМ_w присутствуют аминокислоты и, возможно, протеины. Об этом свидетельствует характерная форма ИК-спектров в области $965-1565\text{ см}^{-1}$. Вырождение полос поглощения, соответствующих колебаниям связей С-N-H аминогрупп ($1580-1658\text{ см}^{-1}$)

в одну широкую интенсивную полосу в области 1608 см^{-1} , указывает на образование слабых водородных связей с гидроксильными и карбоксильными полярными группами компонентов вина.

Исследование в различных модельных растворах позволило оценить влияние на структуру и транспортные характеристики АОМ и ИОС отдельных компонентов вина. Из полученных данных следует, что наиболее заметный прирост линейных размеров, в частности, толщины мембран (рис. 7) имеет место при переходе от растворов NaCl к КНТ и стандартному модельному раствору вина (WSTS), который, помимо КНТ, содержит одноосновные карбоновые кислоты с высокими числами гидратации. Диффузионная проницаемость АОМ в этих растворах является максимальной по сравнению с растворами NaCl (рис. 8), а падение удельной электропроводности имеет один порядок (рис. 9). Прибавление к WSTS антоцианов, танинов, сахаридов слабо влияет на толщину (рис.7) и электропроводность (рис. 9) мембран, но приводит к заметному снижению величины интегрального коэффициента диффузионной проницаемости. В тоже время κ^* заметно падает, если АОМ контактирует с вином или WSTS, в который добавлено вино. Толщина и значение P^* таких мембран (рис. 7,8) мало отличаются от измеряемых в других модельных растворах.

Анализ полученных экспериментальных данных с привлечением литературных источников позволяет заключить, что причиной отравления АОМ является не только внедрение в них антоцианов, как предполагается в ряде работ [7, 8]. К ухудшению транспортных характеристик ведет совокупность нескольких факторов. Относительно небольшие анионы амфолитов (например, КНТ) достаточно легко проникают в поры АОМ. Доннановское исключение протонов – продуктов реакций протонирования-депротонирования этих амфолитов вызывает сдвиг pH в щелочную область.

7 Audinos R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 41. P. 115-126.

8 Vernhet A., Moutounet M. // J. Membr. Sci. 2002. V. 201, №. 1. P. 103-122.

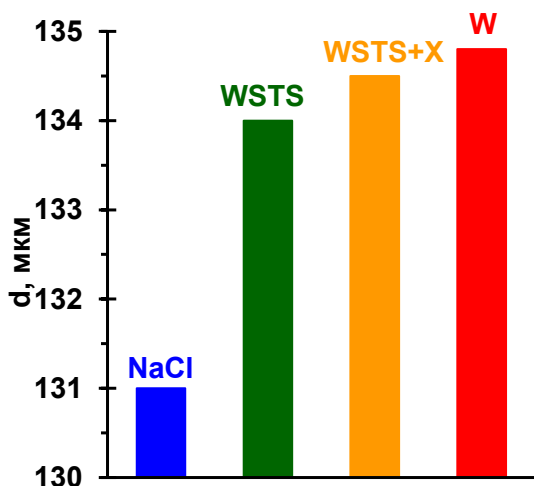


Рисунок 7 – Толщина мембраны AMX-Sb после контакта с модельными растворами вина в течение 72 часов. Индексом X обозначены антоцианы, танины, сахараиды и их смеси

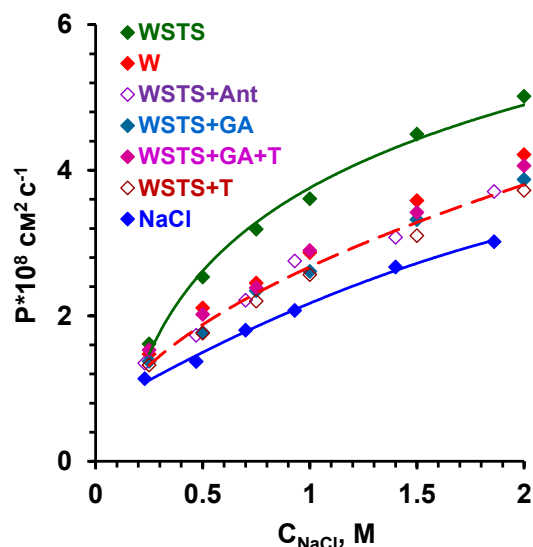


Рисунок 8 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны AMX-Sb в модельных растворах вина и NaCl. Исследования проведены в растворах NaCl

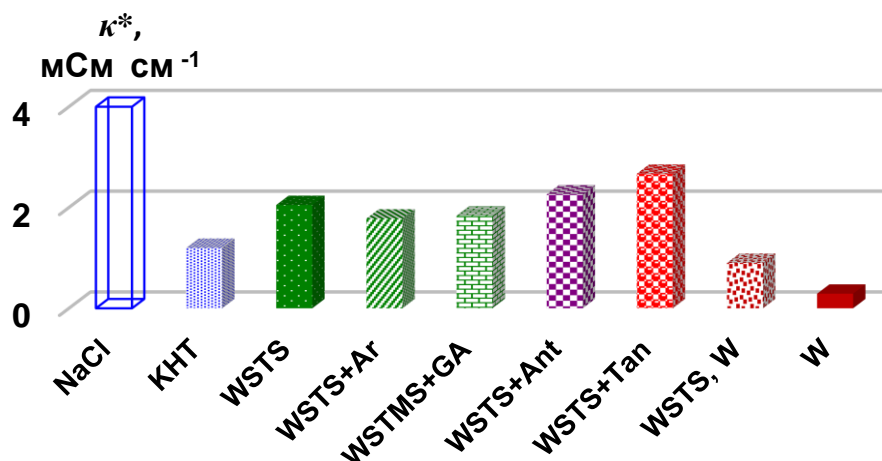


Рисунок 9 – Удельная электропроводность мембраны AMX-Sb после контакта в течение 100 часов с 0.02 M раствором NaCl, вином и его модельными растворами

Более высокие, чем во внешнем растворе значения pH способствуют не только увеличению заряда в них противоионов многозарядных карбоновых кислот. Антоцианы, которые во внешнем растворе находятся в виде катионов, попадая в объем АОМ трансформируются в нейтральные молекулы или анионы. В результате электростатическое отталкивание этих амфолитов положительно заряженными фиксированными группами АОМ исчезает, и сорбция мембранами антоцианов растет. Этому росту способствуют специфические взаимодействия амфолитов с ароматической матрицей некоторых АОМ (π - π взаимодействия бензольных ядер и бензпирилиевых циклов антоцианов с бензольными ядрами ПС+ДВБ матрицы), а также с вторичными и третичными фиксированными группами (образование водородных связей с гидроксильными и карбоксильными группами и др.). Последние приводят к частичной потере обменной емкости и падению электропроводности АОМ. Накопление в мембране этих сильно гидратированных веществ способствует расширению пор, в которые устремляются более крупные молекулы танинов и протеинов. Именно протеины и аминокислоты, которые содержатся в вине, но отсутствуют в модельных растворах, по-

димому, играют решающую роль в образовании сложных коллоидных систем [9].

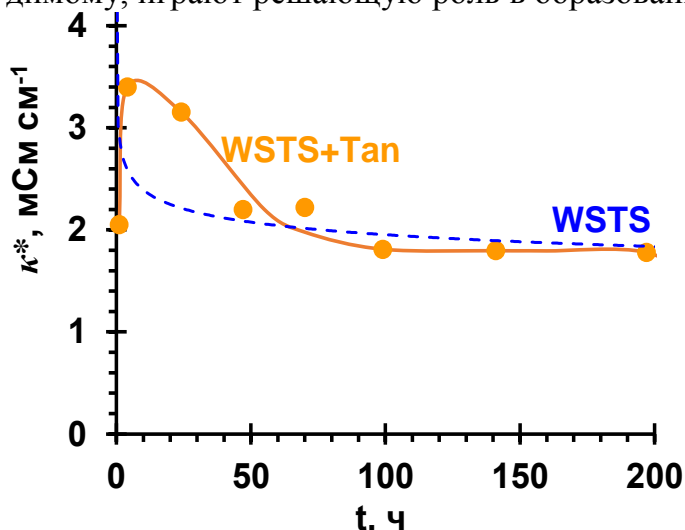


Рисунок 10 – Кинетические зависимости удельной электропроводности мембраны АМХ-Sb в NaCl, вине и его модельных растворах

Они занимают все пространство поры и в значительной мере снижают гидравлическую проницаемость пор. Результатом уменьшения гидравлической проницаемости и частичной потери обменной емкости является снижение диффузионной проницаемости мембран. Образование дополнительных водородных связей между коллоидными структурами и фиксированными группами на поверхности пор и стерические затруднения, снижающие подвижность ко-ионов и противоионов в этих коллоидных системах, ведут к еще большему уменьшению электропроводности АОМ, контактирующих с вином.

О самоассоциации антоцианов, сахаридов и танинов свидетельствует, например, форма кинетических зависимостей электропроводности АОМ после добавления к WSTS танина (рис. 10). В первые несколько часов появление во внутреннем растворе большого количества гидроксильных полярных групп благотворно влияет на электропроводность АОМ. Постепенная агломерация танинов и специфические взаимодействия их полярных групп с фиксированными группами нивелирует этот эффект при длительном контакте мембран с раствором WSTS+Tan.

Характер взаимодействия антоцианов с ионообменным материалом можно проиллюстрировать на примере сорбции антоцианов из кислого (рН = 3.5) раствора катионо- и анионообменными смолами (рис. 11). Наибольшее количество антоцианов оказывается в катионообменной смоле КУ-2-8. Отрицательный заряд ее сульфокислотных фиксированных групп предполагает кулоновское взаимодействие с ними катионов антоцианов. Цветовая индикация смолы АВ-17-8 после ее уравнивания с раствором антоциана свидетельствует: рН ее внутреннего раствора находится в пределах 5-6. При этих значениях антоциан трансформируется в пурпурный фенолят хиноидной формы (3), который не имеет электрического заряда. Вероятнее всего, присутствие антоциана в АВ-17-8 преимущественно обеспечивается π-π взаимодействиями с ароматической матрицей смолы. Алифатическая матрица ЭДЭ-10П не предполагает π-π взаимодействий с ней антоцианов. Цветовая индикация этой смолы показывает: рН внутреннего раствора находится в интервале 9-11. Более сильный сдвиг рН в щелочную область обусловлен более интенсивным доннановским исключением из неё протонов. Причиной является увеличение в 2 раза обменной емкости ЭДЭ-10П по сравнению с АВ-17-8. При таких значениях рН антоциан приобретает отрицательный заряд и вступает в кулоновские взаимодействия с фиксированными группами этой смолы.

Не исключено также образование водородных связей между вторичными, третичными аминогруппами и депротонированными полярными группами антоцианов. Наличие этих взаимодействий обеспечивает заметный рост концентрации антоцианов в ЭДЭ-10П и снижение ее (а также изготовленной из ЭДЭ-10П мембраны МА-40)

электропроводности по сравнению с АВ-17-8 (и изготовленной на её основе мембраны МА-41). Отношение электропроводностей в растворе NaCl и вине в точке изоэлектропроводности для этих смол равны, $\kappa_{iso}^*_{NaCl} / \kappa_{iso}^*_w$: 1.6 (ЭДЭ-10П) и 1.1 (АВ-17-8).

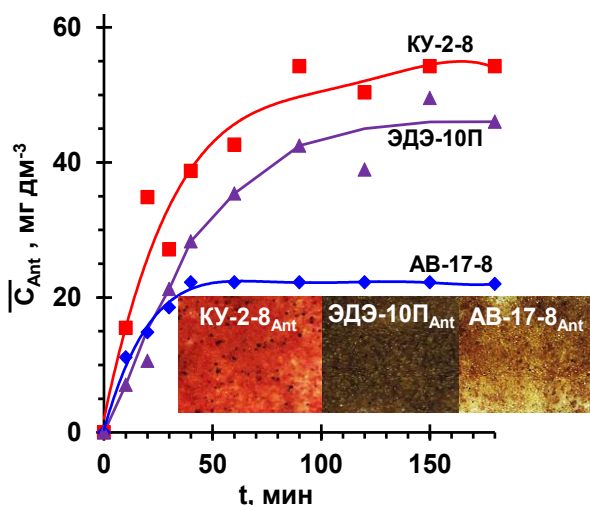


Рисунок 11 – Кинетическая зависимость сорбции антоцианов ионообменными смолами из водного раствора, рН которого равно 3.7

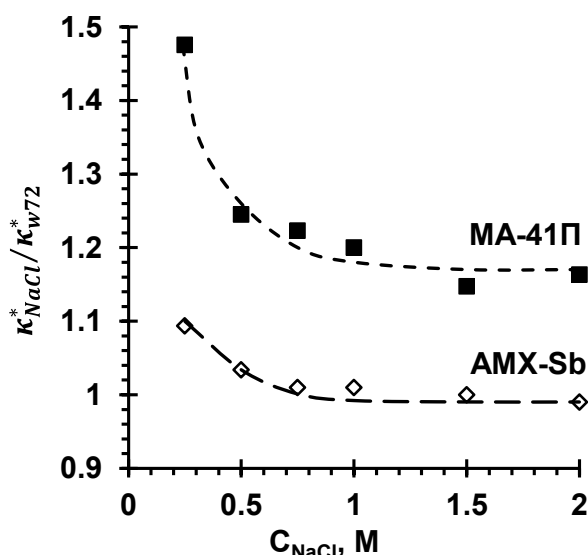


Рисунок 12 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности исходных образцов АОМ (находились в растворе NaCl), нормированные на их удельную электропроводность после солевой регенерации образцов, контактировавших с вином в течение 72 часов

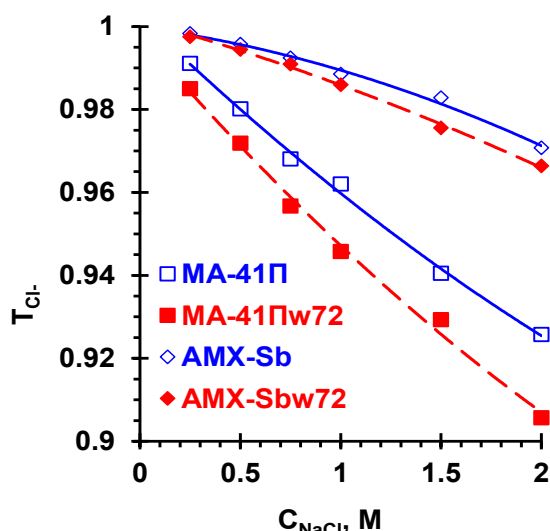


Рисунок 13 – Концентрационные зависимости эффективных чисел переноса противоионов Cl- в исходных АОС и после солевой регенерации образцов, контактировавших с вином в течение 72 часов

На особую роль коллоидных структур и их взаимодействий с фиксированными группами указывает заметное улучшение транспортных характеристик АОМ, которые контактировали с вином, после их обработки растворами NaCl (рис. 12,13). Электропроводность таких мембран оказывается всего на 10 - 30% ниже по сравнению с исходными образцами (рис. 12). Диффузионная проницаемость растет на 15-35%, причем увеличение длительности контакта АОМ с раствором NaCl и рост его концентрации приводит к усилению регенерационного эффекта. Числа переноса противоионов (ионов Cl⁻) после солевой регенерации гомогенных АОМ отличаются от исходных образцов не более чем на 4-6%. В случае гетерогенных мембран это различие состав-

ляет не более 10% (рис. 13). Наблюдаемое улучшение транспортных характеристик сопровождается вымыванием из мембран антоциан содержащих агломератов, что свидетельствует о разрушении сложных коллоидных систем вследствие эффекта вы-соливания.

Глава 5 посвящена изучению влияния эволюции характеристик объема и поверхности АОМ при их контакте с вином на электрохимические характеристики мембранной системы.

Показано, что в первые несколько часов такого контакта имеет место островная локализации компонентов вина на поверхности гомогенных АОМ, в частности мембраны АМХ-Sb. Заряд поверхности снижается с 9.5 мКл/м^2 до -0.3 мКл/м^2 ($\text{pH} = 6$), но становится положительным, 2.7 мКл/м^2 , при подкислении рабочего раствора ($\text{pH} = 3.0$). Характер этого изменения, а также цвет АОМ указывают на присутствие на поверхности мембран и в ее объеме антоцианов.

Увеличение времени контакта с вином (более 10 часов) приводит к переходу от островного к сплошному заполнению поверхности АОМ компонентами вина. Заметное (на 15 градусов в случае АМХ-Sb и 35 градусов в случае МА-41П) падение углов смачивания поверхности и преобладание в ее окраске и в окраске приповерхностного слоя охристых оттенков в нейтральной и щелочной среде свидетельствуют о накоплении в этих зонах сильно гидратированных танинов (рис. 14). С увеличением времени контакта поверхности АОМ с вином толщина обогащенного танинами приповерхностного слоя растет (рис. 14).

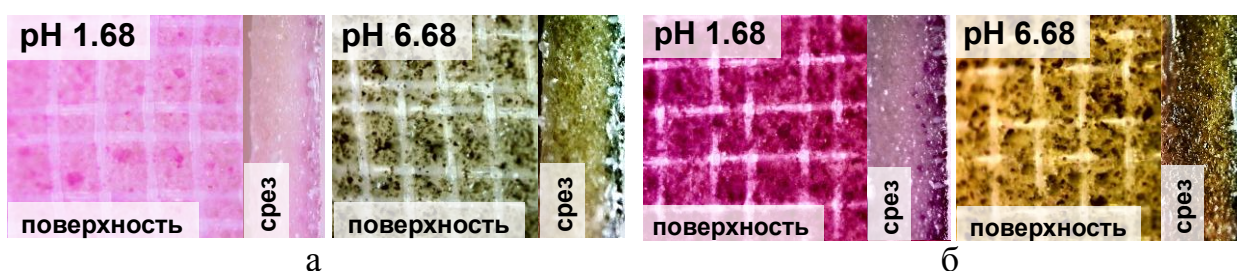


Рисунок 14 – Окраска поверхности и срезов образцов мембраны МА-41П после их контакта с вином в течение 10 часов (а) и 72 часов (б) при значениях pH 1.68 и 6.68

По-видимому, на первом этапе отравления АОМ (до 10 часов) основную роль в накоплении антоцианов на поверхности играет сообщение ей отрицательного заряда. Причиной этого эффекта является появление в приповерхностном слое двухзарядных анионов амфолитов, например, T^{2-} . Одна из его депротонированных отрицательно заряженных карбоксильных групп взаимодействует с положительно заряженной фиксированной группой АОМ, Другая – с положительно заряженной хромофорной группой антоциана, находящегося в растворе. Этот механизм близок к описанному в работе [9]. Не исключены также π - π взаимодействия ароматических фрагментов молекулы антоциана с ароматическими фрагментами ионообменной матрицы АОМ. На следующем этапе эти антоцианы образуют все более разветвленные пространственные структуры вследствие ассоциации с танинами и сахарами, находящимися в вине.

Отравление объема и поверхности мембран приводит (рис. 15а) к увеличению ее сопротивления по сравнению с исходным образцом и усложнению формы спектра в высокочастотной области (частоты от 10Гц до 130 кГц). Анализ этих данных осуществлен с применением метода эквивалентных схем. Исходная мембрана описана одним R-C элементом; контактировавшая с вином АОМ – двумя RC элементами: R_1, C_1 характеризуют слой, который не содержит танинов; R_2, C_2 – слой, обогащенный танинами (рис. 16б). Из полученных данных (рис. 16а) следует, что эффективная

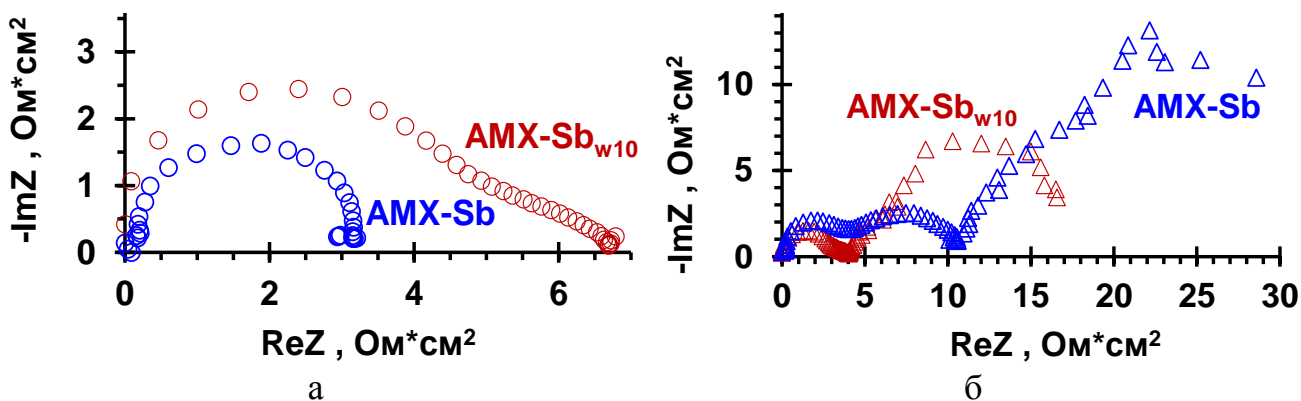


Рисунок 15 – Спектры электрохимического импеданса образцов AMX-Sb и AMX-Sb_{w10} при плотности тока $i=0$ (а) и в сверхпредельном токовом режиме (б): $i/i_{lim}^{theor}=1.6$, представленные в комплексной плоскости

ёмкость поверхности мембраны AMX-Sb_{w10}, C_2 , на 2 порядка выше, чем ёмкость на границе объем AMX-Sb_{w10} /приповерхностный слой, C_1 , и ёмкость, C , границы исходная мембрана AMX-Sb/раствор. Этот рост C_2 , по-видимому, связан со значительным увеличением фактора шероховатости и реальной площади границы раздела AMX-Sb_{w10} /раствор вследствие появления на ней ассоциатов антоцианов и танинов. Сопротивление исходной мембраны AMX-Sb остается неизменным в диапазоне токов $0 < i/i_{lim}^{theor} < 1$ (рис. 16б). При $i/i_{lim}^{theor} > 1$ на границе мембрана /раствор начинается генерация H^+ , OH^- ионов. Ионы гидроксила, которые переносятся через AMX-Sb частично депротонируют вторичные и третичные аминогруппы. Снижение обменной ёмкости ведет к увеличению значения R в сверхпредельных токовых режимах.

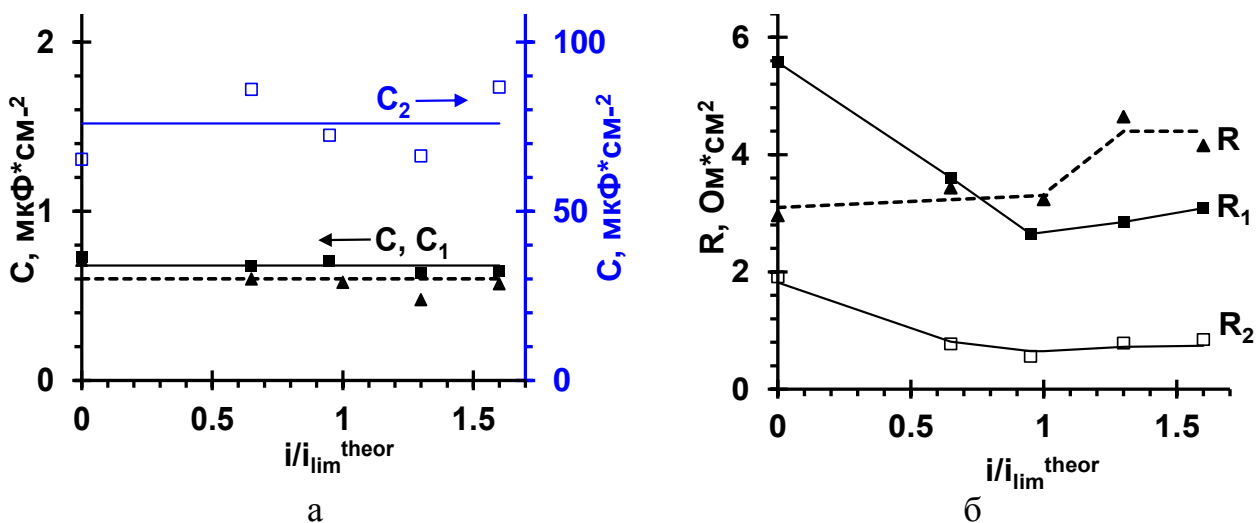


Рисунок 16 – Зависимость сопротивлений (а) и эффективных ёмкостей (б) исходной (R , C) и контактировавшей с вином мембраны AMX-Sb_{w10} (R_1, C_1 и R_2, C_2) от плотности тока, нормированной на предельный ток

Как и ожидалось, при $i=0$ суммарное сопротивление мембраны AMX-Sb_{w10} (R_1+R_2) оказывается в несколько раз выше значения R для исходной мембраны AMX-Sb (рис. 16б). Вид зависимостей $R_1 - i/i_{lim}^{theor}$ и $R_2 - i/i_{lim}^{theor}$ отличается от полученных для исходной мембраны. Обработка под током приводит к снижению значений R_1 и R_2 . Причиной является частичное разрушение сформировавшихся коллоидных систем внутри AMX-Sb_{w10} и на ее поверхности в процессе проработки контактировавшей с вином мембраны в электрическом поле.

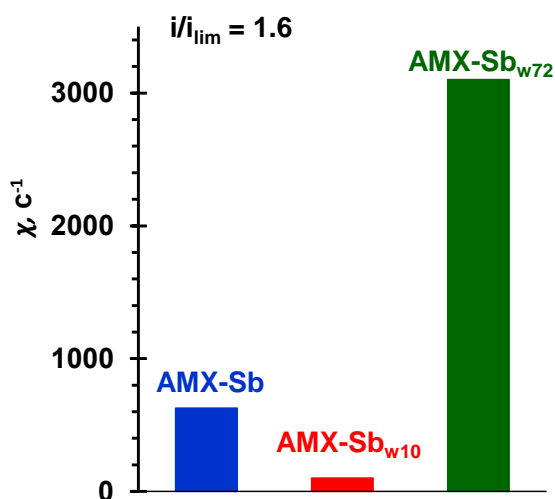


Рисунок 17 – Приведенные вольтамперные характеристики мембраны AMX-Sb до и после контакта с красным вином в течение 10 и 72 часов

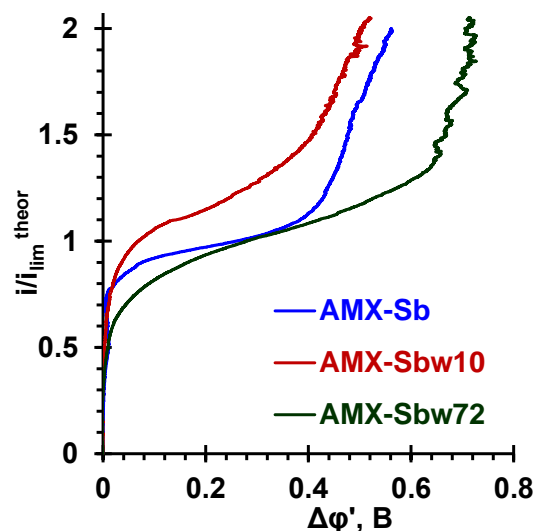


Рисунок 18 – Приведенные вольтамперные характеристики мембраны AMX-Sb до и после контакта с красным вином в течение 10 и 72 часов

Следует заметить, что генерация H^+ , OH^- ионов на поверхности мембраны AMX-Sb_{w10} оказывается гораздо слабее по сравнению с исходной АОМ. Об этом свидетельствует практически полное отсутствие участка Геришера на спектрах импеданса образца AMX-Sb_{w10} (рис. 16б) в то время как в случае AMX-Sb (рис. 15б) этот участок появляется при $i/i_{lim}^{theor} > 1$ и развивается с увеличением задаваемого тока в диапазоне частот (10 – 1000 Гц). Найденные по частоте в точке максимума участка Геришера значения эффективной константы генерации H^+ , OH^- ионов [10] (рис. 17) в случае AMX-Sb на 2 порядка превышают значения для AMX-Sb_{w10}. Причиной этого ослабления, скорее всего, является экранирование части фиксированных групп на поверхности AMX-Sb_{w10} образовавшимися коллоидными системами. Снижение генерации H^+ , OH^- ионов сопровождается ростом электроконвекции. Индикатором ее развития является рост предельного тока, уменьшение длины участка наклонного плато вольтамперной характеристики мембраны AMX-Sb_{w10} (рис. 18), а также сокращение размеров и уплощение импеданса Варбурга в случае мембраны AMX-Sb_{w10} (рис.15б), регистрируемого на частотах $f < 10$ Гц, по сравнению с мембраной AMX-Sb.

При более длительном контакте с вином (образец AMX-Sb_{w72}) генерация H^+ , OH^- ионов усиливается (рис. 17), а электроконвекция ослабевает (рис. 18). Причиной усиления генерации H^+ , OH^- ионов, скорее всего, является появление на поверхности образца AMX-Sb_{w72} фосфорнокислотных групп (длины волн 1080 см^{-1}), которые отсутствовали на ИК-спектрах AMX-Sb и AMX-Sb_{w10}. Эти группы входят в состав РНК и мембран микроорганизмов, для которых некоторые из компонентов вина является хорошей питательной средой. Аналогичные явления имеют место и в случае гетерогенной мембраны МА-41П.

ВЫВОДЫ

1. Представлено теоретическое обоснование и получены экспериментальные доказательства увеличения на 3 и более единиц рН внутреннего раствора АОМ за счет эффекта доннановского исключения из него протонов – продуктов протонирования-депротонирования амфолитов. Показано, что результатом этого сдвига является рост вклада

в перенос заряда двухзарядных анионов в гелевой фазе мембраны, которые образуются в результате депротонирования однозарядных форм амфолитов. Этот вклад увеличивается с разбавлением внешнего раствора и уменьшением разницы в значениях констант реакций протонирования-депротонирования амфолита по первой и второй ступени: $(pK_2 - pK_1)/2$. Увеличение рН внутреннего раствора может приводить к изменению в нем знака заряда антоцианов по сравнению с внешним раствором.

2. Длительный контакт АОМ с сильно гидратированными амфолитами приводит к увеличению эффективных диаметров пор, следствием которого является рост объемной доли гелевой фазы и линейных размеров мембран по сравнению с растворами NaCl. Высокая способность амфолитов к структурированию воды приводит к увеличению осмотического давления в порах АОМ, следствием чего является растяжение эластичной ионообменной матрицы. Влияние этого эффекта увеличивается с ростом чисел гидратации противоионов, уменьшением степени сшивки ионообменной матрицы и увеличением продолжительности контакта ионообменного материала с амфолит содержащим раствором.

3. Увеличение эффективного радиуса пор способствует проникновению в них крупных молекул танинов и, по-видимому, протеинов. Ассоциация этих молекул с производными антоцианов и частичное депротонирование карбоксильных и гидроксильных групп вследствие сдвига рН внутреннего раствора в щелочную область ведет к формированию сетчатых структур, способных образовывать водородные связи с вторичными и третичными фиксированными группами на стенках пор. Именно эти структуры в первую очередь являются причиной заметного снижения удельной электропроводности (в 20 - 30 раз) и диффузионной проницаемости АОМ в многокомпонентных амфолит содержащих модельных растворах и вине.

4. Непродолжительный (до 10 часов) контакт АОМ с модельными растворами и вином сопровождается экранированием части фиксированных групп на их поверхности ассоциатами антоцианов и танинов. Результатом такого экранирования является снижение генерации H^+ , OH^- ионов на границе АОМ/раствор и некоторое усиление электроконвекции в интенсивных токовых режимах. Биообрастание, которое наблюдается при более длительном нахождении АОМ в амфолит содержащих жидких средах, приводит к появлению фосфорокислотных групп, которые усиливают диссоциацию воды на поверхности мембран.

5. Обработка находившихся в контакте с вином образцов растворами NaCl приводит к частичному разрушению сетчатых пространственных структур в порах АОМ. Результатом такого разрушения является заметное улучшение их транспортных характеристик. Удельная электропроводность регенерированных АОМ снижается всего на 20-30%; а числа переноса противоионов на 4 – 10 % по сравнению с исходными мембранами. Проработка АОМ в электрическом поле ускоряет процесс регенерации.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Sarapulova V. Anomalous concentration dependences of specific electrical conductivity of ion-exchange membranes equilibrated with ampholyte-containing solutions / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, G. Pourcelly // *Procedia Engineering*. – 2012. – V.44. – P. 1515-1516. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.849

2. Княгиничева, Е.В. Влияние модифицирования мембраны МА-41 на ее электрохимические характеристики / Е.В. Княгиничева, Е.Д. Белашова, В.В. Сарапулова, Н.Д. Письменская // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2014 – Т.16, № 3. – С. 282-287.

3. Sarapulova V. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 2015 – V. 479. – P. 28-38. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.015

4. Сарапулова В.В. Эволюция электрохимических характеристик мембраны АМХ-Sb после контакта ее поверхности с красным вином / В.В. Сарапулова, К.А.Небавская, Е.Е. Не-

вакшенова, А.Э. Козмай, Н.Д. Письменская, К. Ларше, Ф. Систа // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16, №5. – С. 853-862.

Тезисы докладов на конференциях:

5. Сарапулова, В.В. Электропроводность ионообменных материалов в растворах гидротартрата калия. / В.В. Сарапулова, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Материалы VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах –ФАГРАН-2012», 15 –18 октября 2012 г. – Воронеж. – С. 459-460

6. Sarapulova, V. Evolution of transport characteristics of ion-exchange membranes used in electro dialysis treatment of tartrate containing solutions / V. Sarapulova, A. Gorobchenko, M. Andreeva, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, June 2-7. – Tuapse. – 2013. – P. 225-227

7. Sarapulova, V. Swelling and conductivity of anion-exchange materials in tartrate containing solutions / p. N. Pismenskaya, V. Nikonenko, W. Garcia-Vasques // Proceeding of international conference “Membrane and Electromembrane Processes”, May 18-21. – Prague. – 2014. – P. 195.

8. Сарапулова, В.В. Исследование процесса отравления мембраны АМХ при ее контакте с вином / В.В. Сарапулова, К.А. Небавская, Ф. Систа, Ж. Пурсели, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Материалы VII всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015», 10-13 ноября. – Воронеж. – 2015. – С. 550-552.

9. Sarapulova, V. Behaviour of anion exchange membranes in anthocyanins containing solutions depending on their pH / V. Sarapulova, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Euromembrane‘2015”, September 6-10. – Aachen. – 2015. – P. G094.

10. Aleshkina, D. Experience in the use of optical and atomic force microscopy to estimate the surface of the anion exchange membrane fouling in anthocyanin containing solutions / D. Aleshkina, V. Sarapulova, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi. – 2015. – P. 28.

11. Pismenskaya, N. Properties of anion exchange membranes after contact with red wine / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, Ph. Sistas, W. Garcia-Vasquez // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi. – 2015. – P. 219-220.

12. Porozhnyy, M. Application of the microheterogeneous model to describe electrical conductivity and diffusion permeability of AEMs after soaking in wine / M. Porozhnyy, V. Sarapulova, V. Nikonenko // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi. – 2015. – P. 232.

13. Sarapulova, V. Influence of polyphenolic compounds on electrochemical properties of anion exchange membranes / V. Sarapulova, K. Nebavskaya, N. Pismenskaya, A. Kozmai, Ph. Sistas // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi. – 2015. – P. 257-258.

14. Письменская, Н.Д. Факторы, определяющие транспорт ионов и фаулинг анионообменных мембран в амфолит содержащих растворах / Н.Д. Письменская, В.В. Сарапулова, Е.Д. Белашова, О.А. Харченко, Е.Е. Невакшенова, Н.А. Кононенко, В.В. Никоненко, Р. Sistas // Материалы XIII всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны - 2016», 10-14 октября. – Нижний Новгород. – 2016. – С. 95-97.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. профессору В.В. Никоненко за постоянное внимание к настоящей работе, а также к.х.н. А.Э. Козмай, и д.х.н. Н. А. Кононенко за полезные дискуссии при обработке и обсуждении результатов импедансной спектроскопии и стандартной эталонной порометрии.

Сарапулова Вероника Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АМФОЛИТОВ НА
ТРАНСПОРТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ВИНА**

Автореферат

Бумага тип. №2. Печать трафаретная.
Тираж 100 экз. Заказ № 1

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.
Центр «Универсервис», тел. 21-99-551.