

На правах рукописи



**Ф а л и н а   И р и н а   В л а д и м и р о в н а**

**СИСТЕМА ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНЫХ  
ПОДХОДОВ**

02.00.05 – электрохимия

диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Краснодар  
2020

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	14
1 Аналитический обзор.....	24
1.1 Характеризация ионообменных материалов .....	25
1.2 Модельное описание транспортных свойств мембран без использования представлений об их структурной организации.....	28
1.3 Моделирование структуры ионообменных мембран .....	33
1.3.1 Микрогетерогенная модель ионообменных мембран.....	41
1.3.2 Развитие микрогетерогенной модели .....	46
1.3.3 Учет модифицирования мембран при моделировании транспортных свойств .....	48
1.4 Учет концентрации равновесного раствора.....	51
2 Расширенная трехпроводная модель проводимости ионообменных мембран .....	54
2.1 Верификация расширенной трехпроводной модели .....	58
2.2 Оценка селективности ионообменных мембран в рамках расширенной трехпроводной модели.....	67
2.3 Влияние инертных компонентов на формирование транспортных каналов в ионообменных мембранах .....	71
2.3.1 Роль инертного связующего в механизме протекания тока в гетерогенной мембране МК-40 .....	75
2.3.2 Влияние армирующей ткани на пути протекания тока в гомогенных перфторированных мембранах.....	81
3 Двухфазная микрогетерогенная модель проводимости ионообменных материалов .....	88
3.1 Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз.....	88
3.1.1 Степенная и показательная формы уравнения теории обобщенной проводимости .....	89

3.1.2	Определение диапазона допустимых значений параметра, характеризующего взаимную ориентацию проводящих фаз.....	94
3.2	Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран.....	104
3.2.1	Диапазоны концентраций равновесного раствора электролита, в котором возможно описание диффузионной проницаемости мембран при постоянстве характеристик гелевой фазы.....	106
3.2.2	Диффузионная проницаемость мембран в растворах симметричных 1:1 валентных электролитов .....	108
3.2.3	Диффузионная проницаемость мембран с растворах несимметричных электролитов.....	118
3.3	Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной МК-40.....	124
3.3.1	Оценка константы Доннана в рамках микрогетерогенной модели	125
3.3.2	Экспериментальное изучение необменной сорбции электролита мембранами .....	126
3.4	Оценка коэффициентов диффузии коионов в гелевой фазе мембраны	135
4	Оценка константы равновесия в системе ионообменная мембрана/раствор электролита .....	140
4.1	Подход к оценке соотношения противоионов в мембране на основании мембранной кондуктометрии .....	142
4.2	Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония .....	145
4.2.1	Сорбционные явления в мембранной системе МФ-4СК/ионы $H^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $FA^+$ , $TBA^+$ .....	148
4.2.2	Определение константы ионообменного равновесия в системе МФ-4СК/раствор соли фениламмония .....	152
4.3	Оценка ионообменного равновесия в системе ионообменная мембрана – раствор, содержащий двухзарядные катионы .....	157

4.3.1	Верификация подхода к оценке константы ионообменного равновесия на основе кондуктометрических измерений для мембран разных структурных типов .....	157
4.3.2	Использование подхода для мембраны МК-40, модифицированной полианилином .....	160
4.3.3	Электродиализное обессоливание смешанных растворов, содержащих одно- и двухзарядные катионы .....	162
5	Электроосмотический перенос свободного растворителя через ионообменные мембраны .....	166
5.1	Капиллярная модель переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны .....	167
5.2	Влияние природы полимерной матрицы на электроосмотический перенос свободного растворителя .....	172
5.3	Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40 ..	182
5.4	Электроосмотический перенос через модифицированные мембраны .	190
5.5	Взаимосвязь параметров капиллярной и расширенной трехпроводной моделей .....	192
6	Асимметрия диффузионной проницаемости бислойных мембран.....	194
6.1	Исследование диффузионной проницаемости поверхностно-модифицированных мембран .....	195
6.2	Модельное описание диффузионной проницаемости бислойных мембран .....	199
6.2.1	Модель бислойной мембраны .....	199
6.2.2	Экспериментальная проверка модели биполярной мембраны .....	204
7	Применение перколяционной модели для описания проводимости ионообменных материалов.....	212
7.1	Перколяционные эффекты в ионообменных материалах .....	212
7.1.1	Эффекты электрической перколяции в перфторированных мембранах, модифицированных полианилином .....	214

7.1.2 Расчет проводимости полианилина на основе обработки данных по электропроводности композитов МФ-4СК/ПАНИ .....	217
7.2 Эффекты электрической перколяции в композиционных антикоррозионных материалах .....	220
7.2.1 Расчет объемной доли проводящей фазы в композиционных покрытиях .....	222
7.2.2 Перколяционные эффекты в композиционных защитных покрытиях .....	223
7.2.3 Оценка долговечности композиционных антикоррозионных покрытий.....	228
7.3 Система характеристики ионообменных материалов .....	231
ВЫВОДЫ.....	234
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	236
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	272
Приложение А Акт об использовании результатов диссертационного исследования в ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» .....	272
Приложение Б Акт об использовании результатов диссертационного исследования в ОАО «Пластполимер» .....	273
Приложение В Акт об использовании результатов диссертационного исследования в ООО «Интеллектуальные композиционные решения».....	274
Приложение Г Акт об использовании результатов диссертационного исследования в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».....	275

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

### Индексы

Нижние индексы  $_{dry}$  и  $_{sw}$  указывают, что данная величина относится к набухшему или сухому состоянию полимера

Нижние индексы  $_{sol}$  и  $_{w}$  указывают, что данная величина относится к раствору или воде

Нижние индексы  $_{+}$  и  $_{-}$  относятся к противоионам, соответственно

### Обозначения

$a$  – параметр трехпроводной модели, характеризующий долю тока, протекающая последовательно через ионит и раствор

$\bar{a}_i$  – активности ионов сорта  $i$  в фазе мембраны, М

$a_i$  – активности ионов сорта  $i$  в растворе, М

$a'$  – степень диссоциации слабого электролита в растворе

$a''$  – степень диссоциации слабого электролита в гелевой фазе мембраны

$b$  – параметр трехпроводной модели, характеризующий долю тока, протекающая через ионит

$C$  – концентрация раствора, М

$c$  – параметр трехпроводной модели, характеризующий долю тока, протекающая через раствор

$C^*$  – молярная концентрация необменно сорбированного электролита в мембране, М

$C_0$  – концентрация раствора в средней точке исследуемого интервала, М;

$C_{iso}$  – концентрация равновесного раствора в точке изоэлектропроводности, М

$C_{mid}$  – концентрация раствора в средней точке исследуемого интервала, М

$C_w$  – количество моль воды в 1 м<sup>3</sup> чистой воды, М

$\bar{C}$  – концентрация электролита в гелевой фазе мембраны, М

$\bar{C}_i$  – концентрация противоионов сорта  $i$  в мембране, М

$C_0', C_0''$  – концентрации виртуального раствора на внутренней границе между слоями бислойной мембраны, М

$D$  – коэффициент диффузии электролита в растворе, м<sup>2</sup>/с

$d$  – параметр трехпроводной модели, характеризующий долю раствора в смешанном канале

$D_+^0$  – коэффициент диффузии катиона в предельно разбавленном растворе, м<sup>2</sup>/с

$\bar{D}_i$  – коэффициент диффузии ионов сорта  $i$  в гелевой фазе мембраны, м<sup>2</sup>/с

$D_{ij}$  – обобщенный коэффициент проводимости уравнения Стефана-Максвелла

$\bar{D}$  – коэффициент диффузии электролита в мембране, м<sup>2</sup>/с

$e$  – параметр трехпроводной модели, характеризующий долю ионита в смешанном канале

$f$  – коэффициент заполнения ионообменной колонки

$F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль

$f_1$  – объемная доля фазы геля в ионообменном материале (объемная доля псевдофазы I)

$f_2$  – объемная доля равновесного раствора в фазе ионообменного материала (объемная доля псевдофазы II)

$F_k$  – сила, действующая на систему

$f_1', f_1''$  – объемные доли геля и инертного связующего, которые входят в объединенную гелевую фазу

$G$  – параметр Гнусина, м<sup>5</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>

$g$  – параметр, характеризующий совокупность свойств мембраны, выраженных в неявном виде и влияющих на диффузионный процесс, и определяемый путем обработки концентрационных зависимостей плотности диффузионного потока в координатах  $\lg j_m - \lg C$ , моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

$g'$  – эмпирический коэффициент, который по физическому смыслу соответствует плотности диффузионного потока через мембрану единичной

толщины при единичной концентрации и характеризует свойства материала,  
моль · м<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>

$h$  – число первичной гидратации иона в растворе, моль Н<sub>2</sub>О/моль ионов

$i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>

$J_i$  – обобщенный поток материальных частиц сорта  $i$ , моль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>

$j_m$  – плотность диффузионного потока, моль м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>

$K_1^2$  – константа ионообменного равновесия (константа Никольского)

$K_a$  – константа кислотной диссоциации

$K_{cell}$  – константа ячейки, м<sup>-1</sup>

$K_D$  – константа Доннана

$K_d$  – относительная электропроводность гелевой фазы ионообменного материала

$K_G$  – константа Глюкауфа

$K_m$  – относительная электропроводность ионообменного материала

$K_w$  – ионное произведение воды

$l$  – толщина мембраны, м

$L_D$  – Дебаевская длина, м

$L_i$  – проводимость отдельной фазы микрогетерогенной системы

$L_{ik}$  – коэффициент проводимости, феноменологический коэффициент

$L_m$  – обобщенная проводимость микрогетерогенной системы

$L_i^*$  – электродиффузионный коэффициент для иона сорта  $i$

$m$  – моляльная концентрации электролита в растворе, моль/кг

$M_{ф.г.}$  – молярная масса ионогенных групп, г/моль)

$m_c$  – масса покрытия на единицу площади поверхности, г/м<sup>2</sup>

$m_p$  – число пор, приходящееся на 1 м<sup>2</sup> площади мембраны, м<sup>-2</sup>

$m^*$  – моляльная концентрация электролита в мембране, моль/кг

$m_{\pm}$  – средняя моляльность раствора, моль/кг

$M_w$  – молярная масса воды, кг/моль

$m_w$  – массы воды в набухшем эпоксидно-полиэлектролитном комплексе, г



$m_{\text{КУ-2}}$  – массы ионита в набухшем эпоксидно-полиэлектрролитном комплексе, г

$m_{\text{ЭС}}$  – массы эпоксидной смолы в набухшем эпоксидно-полиэлектрролитном комплексе, г

$m_{\text{tot}}$ ,  $m_{\text{м}}$ ,  $m_{\text{ПАНИ}}$  – массы ионообменного материала, перфторированной матрицы и проводящей фазы ПАНИ, г

$n$  – удельная влагоемкость (гидратная емкость), моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль функциональных групп

$N$  – число частиц в системе

$n_{\text{f}}$  – количество свободной воды в мембране, моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль функциональных групп

$P$  – влагопроницаемость гидроизолирующего слоя,  $\text{г/см}^2 \times \text{сут}$

$P_1^2$  – коэффициент избирательной проницаемости

$P_{\text{in}}$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, соответствующий случаю, когда немодифицированная сторона обращена к диффузионному потоку,  $\text{м}^2/\text{с}$

$P_{\text{м}}$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости ионообменной мембраны,  $\text{м}^2/\text{с}$

$P_{\text{м}}^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости,  $\text{м}^2/\text{с}$

$P_{\text{mod}}$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, соответствующий случаю, когда модифицированная сторона обращена к потоку электролита,  $\text{м}^2/\text{с}$

$Q$  – обменная емкость,  $\text{ммоль}/\text{Г}_{\text{наб}}$ ;

$q$  – поверхностная плотность заряда,  $\text{Кл}/\text{м}^2$

$Q_{\text{dry}}$  – обменная емкость ионита в расчете на сухой материал ( $\text{ммоль}/\text{Г}_{\text{сух}}$ );

$\bar{Q}$  – концентрация фиксированных групп в гелевой фазе,  $\text{ммоль}/\text{г}$

$q_l$  – параметр, характеризующий долю толщины модифицированного слоя от общей толщины мембраны

$r$  – радиус пор в мембране, м

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.31 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$   
 $R_c$  – сопротивление ячейки со смолой после ее центрифугирования, Ом  
 $r_{cr}$  – кристаллографический радиус иона, нм  
 $R_m$  – сопротивление мембраны, Ом  
 $r_{max}$  – радиус пор, соответствующий максимуму на дифференциальной порометрической кривой, нм  
 $r_s$  – радиус сольватированного иона, нм  
 $S$  – площадь внутренней удельной поверхности,  $\text{м}^2/\text{г}$   
 $S_m$  – площадь мембраны,  $\text{м}^2$   
 $T$  – абсолютная температура, К  
 $T_c$  – долговечность покрытия, время достижения порогового значения удельного сопротивления, сут.  
 $t$  – время, с  
 $T_1^2$  – коэффициент равновесного распределения  
 $t_i$  – число переноса иона сорта  $i$  в растворе  
 $\bar{t}_+$  – истинное число переноса противоионов в мембране  
 $t_{+app}$  – кажущееся число переноса противоионов через мембрану  
 $t_w$  – число переноса воды, моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$   
 $\bar{u}_i$  – подвижность ионов сорта  $i$  в мембране,  $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$   
 $V$  – объем воды в единице массы материала,  $\text{см}^3/\text{г}$   
 $V_{tot}, V_m, V_{ПАНИ}$  – общий объем мембраны, объем перфторированной матрицы и полианилина соответственно,  $\text{м}^3$   
 $v$  – конвективная скорость в мембране, м/с  
 $v_{ij}$  – скорость движения материальных частиц, м/с  
 $v_{eo}$  – линейная электроосмотическая скорость растворителя, м/с  
 $V_{eo}$  – объемная электроосмотическая скорость растворителя,  $\text{м}^3/\text{с}$   
 $V_w$  – объем перенесенной воды, мл  
 $W$  – влагосодержание, % или  $\text{г}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{г}$

$W_{cr}$  – критическое значение влагоемкости мембраны, при котором она переходит в непроводящее состояние,  $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{наб}$   
 $\omega$  – массовая доля проводящей фазы в композиции, %  
 $\omega_{КУ-2}$  – массовая доля смолы КУ-2 в сухом композите, %  
 $W_{max}$  – максимальное влагосодержание, % или  $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{наб}$   
 $W_{ПАНИ}$  – массовая доля полианилина в композитной мембране, %  
 $W_c$  – влагопоглощение при достижении порогового значения удельного сопротивления, %  
 $\omega_{sol}$  – массовая доля воды в растворе, кг  $H_2O$ /кг массы  
 $x$  – координата плоскости Гельмгольца, м  
 $X_{ij}$  – фрикционный коэффициент  
 $Z$  – параметр уравнения Глюкауфа  
 $z_i$  – заряд иона сорта  $i$   
 $\alpha$  – параметр, который отражает их пространственную ориентацию по отношению к протекающему электрическому току  
 $\alpha_i$  – эквивалентная доля катионов сорта  $i$  в растворе от общей концентрации катионов  
 $\alpha_{ij}$  – коэффициент сопряжения потоков  
 $\beta_j$  – эмпирическая константа, характеризующая наклон зависимости диффузионного потока от концентрации в билогарифмических координатах  
 $\beta_i$  – эквивалентная доля противоионов сорта  $i$  в геле  
 $\beta_w$  – число переноса свободного растворителя, моль  $H_2O/F$   
 $\gamma_i$  – коэффициенты активности ионов сорта  $i$  в растворе  
 $\Delta V$  – объем воды, находящейся в мезопорах,  $см^3/\Gamma_{сух}$   
 $\Delta\phi$  – разность потенциалов на мембране, В  
 $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость воды, 81 Ф/м  
 $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м  
 $\zeta$  – электрокинетический потенциал, В  
 $\eta$  – динамическая вязкость раствора, Па·с

$\eta_A$  – коэффициент асимметрии  
 $\theta$  – доля сквозных пор, направленных вдоль транспортной оси  
 $\theta_i$  – доля обменной емкости мембраны, занятой противоионами сорта  $i$   
 $\kappa$  – удельная материала электропроводность, См/м  
 $\kappa^0$  – параметр перколяционной модели, по порядку величины равный удельной электропроводности проводящего компонента, См/м  
 $\kappa_{iso}$  – электропроводность гелевой фазы ионообменника, См/м  
 $\kappa_m$  – удельная электропроводность мембраны, См/м  
 $\kappa_{sol}$  – удельная электропроводность равновесного раствора, соответствующая электропроводности межгелевых промежутков, См/м  
 $\kappa_c$  – удельная электропроводность ионообменной колонки, См/м  
 $\kappa_m^*$  – электропроводность ионообменника, измеренная на постоянном токе, См/м  
 $\bar{\kappa}$  – удельная электропроводность ионита, См/м  
 $\lambda_0$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>  
 $\lambda'_0$  – эквивалентная электропроводность слабого электролита в бесконечно разбавленном растворе гелевой фазы, См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>  
 $\mu_i$  – химический потенциал для частицы сорта  $i$   
 $\pi_{\pm}$  – поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора  
 $\rho'$  – плотности проводящей фазы перколяционной модели, г/см<sup>3</sup>  
 $\rho$  – плотности ионообменного материала, г/см<sup>3</sup>  
 $\rho_{sol}$  – плотность раствора, кг массы/л  
 $\rho_w$  – плотность воды, см<sup>3</sup>/г  
 $\rho_{ПАНИ}$  – плотность полианилина, см<sup>3</sup>/г  
 $\tau$  – параметр перколяционной модели, характеризующий геометрию системы  
 $\varphi$  – объемная доля проводящих узлов в материале  
 $\varphi_1$  – потенциал плоскости Гельмгольца, В

$\varphi_{cr}$  – критическое значение объемной доли проводящих узлов в материале, при котором формируется путь протекания тока

$\varphi_{in}$  – объемная доля инертного компонента в материале

$\varphi_w$  – доля свободного объема

$\omega$  – массовая доля проводящей фазы в композиции, %

$\omega_s$  – массовая доля воды в растворе (кг H<sub>2</sub>O/кг массы)

$d\varphi / dx$  – градиент потенциала

### **Сокращения**

TEOS – тетраэтоксисилан

EW – эквивалентный вес полимера

АСМ – атомная силовая микроскопия;

ДВБ – дивинилбензол

ДЭС – двойной электрический слой

ПАНИ – полианилин

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ТБА<sup>+</sup> – катион тетрабутиламмония

ТМА<sup>+</sup> – катион тетраметиламмония

ТСП – транспортно-структурные параметры

ФА<sup>+</sup> – катион фениламмония

ЭС – эпоксидная смола

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы**

Эффективность использования электромембранных технологий во многом определяется правильным выбором ионообменных мембран с оптимальными эксплуатационными свойствами. Решение этой проблемы возможно только при обоснованной характеристике мембранных материалов, которая предполагает определение круга параметров мембраны, необходимых как для описания потоков, протекающих в электромембранной системе, так и прогнозирования эффективности применения данного материала в конкретном процессе. Важнейшей задачей при этом является обоснование и выбор наиболее значимых для конкретного электромембранного процесса свойств мембран. Так для применения в электродиализном обессоливании ключевыми характеристиками являются высокая электропроводность и селективность, в то время как при электродиализном концентрировании необходимо также учитывать числа переноса воды с противоионом и коэффициенты диффузии коионов в мембране. Имеющихся в распоряжении исследователей данных по физико-химическим и транспортным характеристикам мембран во многих случаях недостаточно для полноценного описания свойств материала. Определение широкого круга характеристик мембран, анализ которых позволяет на более глубоком уровне прогнозировать применение материала в электромембранном процессе, как правило требует выполнения трудоемкого и, зачастую, сложного эксперимента. Решение этой проблемы возможно путем создания системы модельных подходов, позволяющих установить требуемую характеристику на основании ограниченного набора физико-химических свойств ионообменного материала, что позволит не только существенно упростить процесс их характеристики, но и на новом уровне раскрыть фундаментальную взаимосвязь «структура-свойства-применение», которая лежит в ее основе.

Представленные в работе результаты поддержаны грантами Российского

фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-38-20069, 18-08-00771, 15-08-03285, 13-08-96537, 13-08-00544, 13-08-96540).

### **Степень разработанности темы исследования**

Анализ литературных источников показал, что характеристика ионообменного материала на основе модельных параметров может представлять собой как единый подход, так и совокупность моделей, адаптированных под требования к ионообменному материалу для конкретного применения. Вопросам модельного описания свойств мембран посвящены хорошо известные работы Гнусина Н.П., Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Ярославцева А.Б., Березиной Н.П., Pourcelly G., Auclair V., Филиппова А.Н., Narebska A., Xu T.W. и др. Все подходы к моделированию ионообменных материалов делятся на исследования методами неравновесной термодинамики и построение структурно-кинетических моделей. Первые рассматривают мембрану как черный ящик или сплошную проводящую среду. Получаемые при этом параметры включают только транспортные характеристики и не учитывают особенности структуры мембран. Структурно-кинетические модели выявляют взаимосвязь между структурными и транспортными свойствами мембраны. При моделировании структуры ионообменных мембран широко используется метод разделения объема мембраны на набухший полимер (гель) и внутренний равновесный раствор, свойства которого идентичны таковым за пределами мембраны. Взаимное расположение фаз может быть представлено изопористой или гетеропористой системой сквозных капилляров, статистической сеткой транспортных каналов или хаотической смесью проводящих и непроводящих фрагментов. Большое внимание уделяется моделированию проводящих свойств ионообменных мембран, так как удельная электропроводность является не только их паспортной характеристикой, но и информативным свойством, на основании которого можно оценить ряд равновесных, транспортных и структурных параметров ионообменного материала. Однако для этого требуется привлечение определённого модельного подхода. Для описания проводящих

свойств материалов различной природы используют перколяционную модель, теорию обобщенной проводимости и другие, позволяющие рассчитать характеристики материала на основании свойств входящих в него индивидуальных фаз, однако применение данных моделей к новым объектам требует в каждом случае их развития и уточнения границ применимости. В настоящий момент теоретические исследования развиваются по пути усложнения модельных подходов с целью повышения точности рассчитываемой величины. Для этого авторы предлагают методы оценки коэффициентов активности противоионов в фазе мембраны для концентрированных растворов, влияния толщины двойного электрического слоя в поровом пространстве, что становится важным в разбавленных растворах, влияния химических реакций в фазе мембраны и изменения состава раствора, а также различных модификаторов путем введения дополнительных модельных параметров. Следствием усложнения теоретических подходов является то, что верификация большинства моделей выполнена в разбавленных растворах хлорида натрия, в то время как использование практического электролиза делает актуальным прогнозирование транспортных свойств в концентрированных растворах, содержащих электролиты различной природы. Эффективным методом преодоления данного ограничения может стать разработка набора достаточно простых модельных подходов, позволяющих рассчитывать физико-химические характеристики мембран в растворах различных электролитов без существенного снижения точности определяемой величины. В связи с этим были определены цель и задачи диссертационного исследования.

**Цель работы:** обоснование и разработка системы характеристики ионообменных мембран на основе комплексных подходов к оценке их равновесных, селективных, диффузионных и электроосмотических свойств в растворах электролитов различной природы с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований.



### **Задачи исследования:**

- Использование возможностей кондуктометрических исследований ионообменных мембран для установления равновесных, транспортных и структурных свойств ионообменных мембран с привлечением различных модельных подходов; определение возможностей и границ их применимости.

- Верификация расширенной трехпроводной модели к характеристике ионообменных мембран, включающей определение их структурных параметров, путей протекания тока, а также числа переноса противоионов в мембране. Изучение влияния структурной организации мембран на механизм переноса тока на основании теоретического анализа параметров расширенной трехпроводной модели.

- Проверка границ применимости уравнений обобщенной проводимости для теоретической оценки электропроводности, диффузионной проницаемости ионообменных мембран и нахождения константы Доннана в рамках двухфазной микрогетерогенной модели в растворах электролитов различной природы.

- Развитие капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах на основе экспериментальных данных по их удельной электропроводности в растворах хлоридов щелочных металлов, обменной емкости и распределению пор по эффективным радиусам.

- Исследование ионообменного равновесия и расчет констант Никольского в системе мембрана – раствор электролита, содержащий крупные органические и полизарядные ионы, с использованием кондуктометрических исследований ионообменных мембран.

- Развитие модельного подхода к описанию диффузионного потока через бислойные мембраны для установления концентрации виртуального раствора на границе между слоями мембраны и определения толщины каждого

слоя.

- Изучение эффектов электрической перколяции в процессе набухания композиционных антикоррозионных покрытий при различном содержании в них ионообменного материала.

### **Методология и методы, использованные в диссертационной работе**

Теоретической и методологической основой диссертационного исследования являются работы отечественных и зарубежных ученых по тематике характеристики ионообменных мембранных материалов, включающие экспериментальное изучение их электротранспортных и равновесных свойств и теоретические исследования. Информационную базу составляют статьи в изданиях, индексируемых в международных базах научного цитирования, монографические работы, материалы международных и всероссийских конференций по исследуемой проблеме.

Использованные в работе методы направлены на верификацию различных моделей путем их сопоставления с независимыми экспериментальными результатами изучения равновесных и транспортных характеристик ионообменных мембран. В качестве экспериментальных методов использованы мембранная кондуктометрия, измерение электроосмотической проницаемости объемным методом, диффузионной проницаемости при диффузии электролита через мембрану в воду и селективности мембран потенциометрическим методом, дополненные изучением физико-химических характеристик мембран. В качестве объектов исследования использовались промышленно производимые и экспериментальные лабораторные образцы ионообменных мембран различных структурных типов (гомогенные, гетерогенные), образцы гомогенных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином, и антикоррозионные композиционные материалы.

### **Научная новизна**

В настоящей работе:

- разработана система характеристики, позволяющая на основании

ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований мембран оценить селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики ионообменных мембран;

- показана возможность оценки структурных параметров и механизма переноса тока в мембранах и чисел переноса ионов на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности в рамках расширенной трехпроводной модели в разбавленных и умеренно концентрированных растворах;

- на основании теории Штерна для двойного электрического слоя с привлечением уравнения Гельмгольца-Смолуховского рассчитаны концентрационные зависимости числа переноса воды для широкого круга ионообменных мембран. Выявлено влияние степени гетерогенности и влагоемкости мембран на долю сквозных мезопор в материале;

- показана применимость теории обобщенной проводимости для описания проводящих, диффузионных и сорбционных свойств ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных растворах широкого круга электролитов различной природы;

- экспериментально подтверждена возможность расчета константы ионообменного равновесия в системах, содержащих крупные органические и двухзарядные противоионы, с использованием данных по удельной электропроводности мембран в области точки изоэлектропроводности;

- развит подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран, позволяющий на основании диффузионных характеристик индивидуальных слоев оценить их толщины.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы обусловлена расширением возможностей использования результатов изучения мембран кондуктометрическим методом применительно к оценке ряда важных эксплуатационных свойств ионообменных мембран, таких как число переноса

противоионов, электроосмотическая проницаемость в концентрированных растворах. Результатом этого является снижение трудоемкости процесса характеристики материала.

Разработан подход для определения электроосмотического переноса воды, позволяющий прогнозировать максимальное содержание электролита при проведении процессов концентрирования в электродиализаторах с непроточными гидравлически замкнутыми камерами (в электродиализаторах-концентраторах). Подход к оценке константы ионообменного равновесия применяется при моделировании конкурентного переноса двух сортов противоионов при электродиализном обессоливании растворов сложных составов. Имеется акт об использовании этих результатов в ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология»).

На основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели предложены рекомендации для направленного синтеза перфторированных мембран (акт об использовании результатов в ОАО «Пластполимер»).

На основании анализа параметров перколяционной модели оптимизирован состав композиционных антикоррозионных покрытий на основе ионообменной смолы, модифицированной полианилином, и эпоксидной смолы (акт об использовании результатов в ООО «Интеллектуальные композиционные решения»).

Разработанные модельные подходы включены в учебное пособие «Мембранная электрохимия», допущенное Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия (Акт об использовании результатов в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Система характеристики ионообменных мембран, включающая применение блока моделей, позволяет на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием

результатов кондуктометрических исследований мембран установить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики.

**2.** Упрощенная характеристика мембранных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели на основе единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны, включающая расчет объемных долей проводящих фаз, их взаимное расположение, долей тока, протекающего через структурные фрагменты мембраны, и чисел переноса ионов и воды, возможна в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов.

**3.** Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя позволяет оценить числа переноса воды через ионообменные мембраны различных структурных типов в растворах с концентрацией выше 1 М с использованием экспериментальных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, значения обменной емкости и порометрических кривых с учетом параметра, характеризующего долю сквозных мезопор, их кривизну и стерическую доступность.

**4.** Теория обобщенной проводимости применима к описанию диффузионной проницаемости мембран в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов простых бинарных и несимметричных электролитов, а удельной электропроводности – в широком диапазоне в пределах ее увеличения с ростом концентрации раствора электролита.

**5.** На основании изучения концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих органические или двухзарядные противоионы, может быть количественно установлен ионный состав гелевой фазы мембраны и рассчитано значение константы ионообменного равновесия.

**6.** Подход к оценке величины диффузионной проницаемости бислойных мембран на основании концентрационной зависимости диффузионного потока и свойств отдельных слоев дает возможность

определить их толщину и применим для мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

7. Эффективность композиционных антикоррозионных покрытий эпоксидная смола / полиэлектролит / полианилин обусловлена их низким влагосодержанием при сохранении комплекса адгезионных свойств и высоких значений объемной доли проводящей фазы благодаря модифицированию ионита полианилином, что позволяет создавать на их основе функциональные системы с электрохимическим откликом на воздействие коррозионной среды.

#### **Личный вклад соискателя**

Соискателем выполнена постановка цели и задач исследования, обоснование выбора методологии исследования, развитие методов оценки диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран и константы ионообменного равновесия для систем, содержащих двухзарядные катионы. Автором выполнены расчеты в рамках подходов двухфазной (микрогетерогенной) модели проводимости, расширенной трехпроводной модели, капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя, модели бислойной мембраны, а также перколяционной модели, анализ и интерпретация научных результатов, формулировка выводов. Подготовка научных публикаций проводилась в соавторстве. Для верификации модельных подходов использованы экспериментальные результаты, как полученные лично, так и сотрудниками кафедры физической химии КубГУ канд. хим. наук Деминой О.А., канд. хим. наук Шкирской С.А. и канд. хим. наук Лозой С.А., а также сотрудником кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии КубГУ канд. хим. наук Петровым Н.Н.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2007-2019), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (2015), Workshop on the Electrochemistry of Electroactive

Materials (WEEM – 2015, 2019), Всероссийских конференций «Мембраны» (2016, 2019), «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (2014), Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014).

**Публикации.** Основное содержание диссертационного исследования отражено в 23 печатных работах в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 1 пособии с грифом УМО, автором получены 5 патентов и 2 свидетельства о государственной регистрации результатов интеллектуальной деятельности.

## 1 Аналитический обзор

Расширение областей применения электромембранных технологий требует создания мембран для конкретных процессов. Разработка мембран на уровне «от молекул до процесса» (рис. 1.1) включает выделение свойств мембран, значимых для конкретного применения, определения характеристик и структуры конкретных мембран, и завершается дизайном мембран на молекулярном уровне. При этом задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение, является установление взаимосвязей между эксплуатационными характеристиками электромембранного устройства и свойствами мембраны, между свойствами мембраны и ее структурой, между микроструктурой и условиями изготовления мембран, а также изменением структуры мембраны в процессе ее эксплуатации [76, 150, 248, 253].

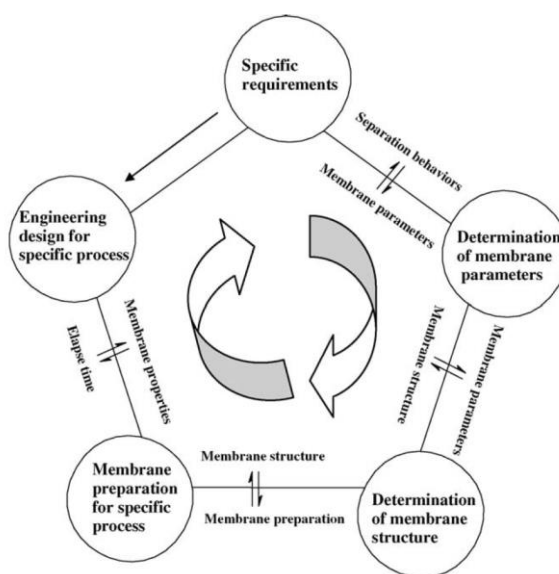


Рисунок 1.1 – Схема получения мембран «от молекул до процессов» [169]

При изучении процессов переноса в электромембранных системах, ее характеристики могут рассматриваться на различных масштабах: непосредственно в мембране, в мембране и двух прилегающих диффузионных слоях, непосредственно в электродиализной ячейке, моделируемой как мембранная пара, разделенная раствором [86]. К вопросам характеристики мембран относится, как правило, первая группа подходов.



## 1.1 Характеризация ионообменных материалов

Характеризация материала предполагает определение круга параметров мембраны, необходимых как для описания потоков, протекающих в электромембранной системе, так и прогнозирования эффективности применения данного материала в конкретном процессе. При этом минимальный и достаточный для полноценной характеристики материала набор параметров определяется его целевым применением. Так, для применения мембраны в качестве полимерного электролита определяющими являются низкая газопроницаемость, высокая подвижность противоионов, в том числе в условиях ограниченной влажности, и высокие коэффициенты диффузии воды (так называемый «водный менеджмент») [116, 1, 314, 315]. Для применения в процессах электродиализного обессоливания ключевыми характеристиками являются высокая электропроводность и селективность, в то время как при электродиализном концентрировании необходимо также учитывать число переноса воды и коэффициенты диффузии коионов в мембране [248, 264, 313, 315]. Во всех случаях важными являются термическая и механическая стабильность, в ряде случаев при переработке кислых или щелочных растворов – химическая стабильность.

В литературе выделяют два уровня характеристики мембран [4]: первый соответствует определению характеристик, традиционно приводимых в каталогах (толщины, статической обменной емкости, удельной электропроводности и кажущихся чисел переноса при заданной концентрации равновесного раствора, в качестве которого, как правило, выступает 0.1 М NaCl). Второй уровень соответствует определению широкого круга характеристик, анализ которых позволяет на более глубоком уровне прогнозировать применение мембранного материала в электромембранном процессе, однако требует выполнения трудоемкого и, зачастую, сложного эксперимента.

В общем случае все свойства ионообменных мембран можно разделить на две группы: основные, такие как обменная емкость и влагосодержание, и

транспортные: числа переноса ионов и воды, диффузионная и осмотическая проницаемость, электропроводность. Совокупность указанных свойств определяет эффективность электромембранных процессов разделения и концентрирования, поэтому они используются для характеристики мембран и оценки перспективности их применения в конкретном процессе. На рис. 1.2 представлена качественная зависимость ряда характеристик ионообменных мембран от обменной емкости и влагосодержания. Как видно из рисунка, в большинстве случаев нет необходимости измерять все характеристики мембраны, так как многие из них можно рассчитать на основании известных.

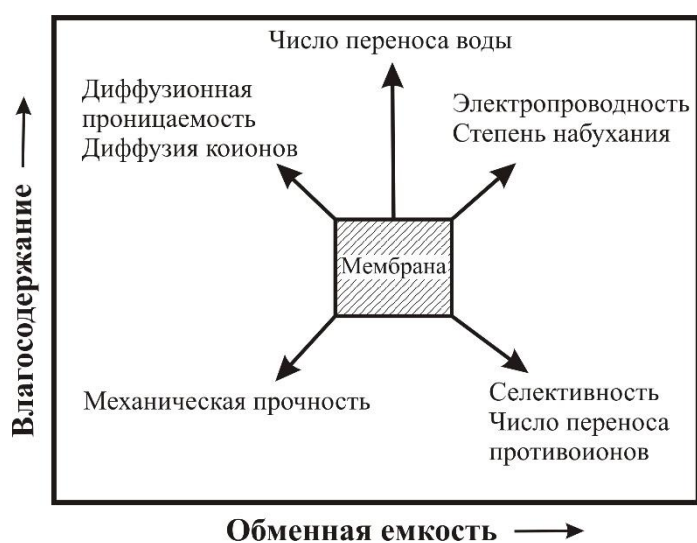


Рисунок 1.2 – Схематическое представление взаимосвязи параметров ионообменной мембраны. Стрелки указывают направление возрастания параметра. Адаптировано из [3]

Авторами [44] предложены критерии сравнения транспортных характеристик мембран на основе сопоставления их проводящих и селективных свойств, по аналогии с диаграммой Робсона для газоразделительных мембран. Для сравнения выбрано значение потенциометрического числа переноса противоионов (0.5 / 0.1 М NaCl) и удельная электропроводность (0.5 М NaCl). Несмотря на то, что указанные характеристики имеют противоположные зависимости от удельного влагосодержания, данная диаграмма позволяет сделать общие выводы о влиянии природы базовой матрицы на характеристики мембран, а также

сравнивать проводящие свойства мембран с одинаковой селективностью и их селективность при одинаковой проводимости.

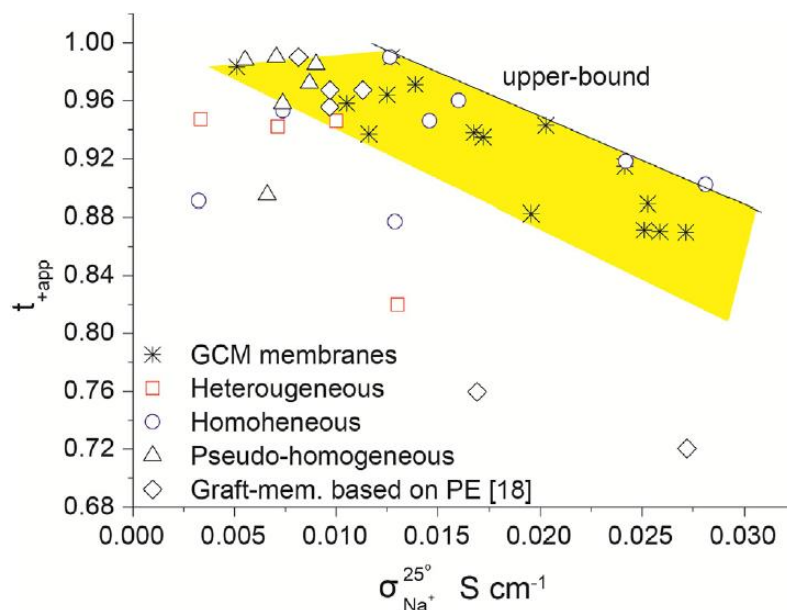


Рисунок 1.3 – Соотношение значений потенциометрических чисел переноса (0.5 М / 0.1 М NaCl) и удельной электропроводности (0.5 М NaCl) для различных мембран [44]

В ряде работ под характеристикой понимается измерение ряда транспортных характеристик мембран или расчет определенных модельных параметров [4, 17, 19, 20, 21, 23, 28, 43, 109, 148]. Однако при выборе транспортных и структурных параметров мембран, включаемых в характеристику необходимо учитывать возможность последующего расчета характеристик электромембранного процесса с их использованием.

В настоящий момент теоретические исследования характеристик ионообменных мембран развиваются по пути усложнения модельных подходов с целью повышения точности рассчитываемой величины. Для этих целей предлагаются методы оценки коэффициентов диффузии противоиононов в фазе мембраны для учета их концентрационных зависимостей, влияния толщины двойного электрического слоя в поровом пространстве, что становится важным в разбавленных растворах, влияния слабых электролитов на транспорт из-за протекания химических реакций в фазе мембраны и

изменение состава электролита, а также различных модификаторов путем введения соответствующих модельных параметров.

## 1.2 Модельное описание транспортных свойств мембран без использования представлений об их структурной организации

Широкий круг подходов к характеристике ионообменных мембран использует уравнения термодинамики неравновесных процессов. Данная группа моделей рассматривает мембрану как «черный ящик» или гомогенную проводящую среду, без детализации особенностей ее структурной организации. В основе процессов переноса ионов в растворах и в ионообменных материалах лежат два механизма: диффузия в широком смысле и конвекция [150, 248, 313]. Скорость протекания диффузионных процессов определяется произведением подвижности носителей (ионов) на их концентрацию и в общем случае может быть представлена схемой [83, 150]:

$$\boxed{\text{поток}} = \boxed{\text{подвижность}} \times \boxed{\text{концентрация}} \times \boxed{\text{сила}}$$

Первый сомножитель полностью определяется природой подвижного иона и матрицы того материала, в котором осуществляется перенос. К силам, которые вызывают поток материальных частиц в электромембранных системах, относят градиент электрического потенциала, концентрации и давления. Конвективный перенос, имеющий место вне мембраны и внутри пор, при характеристике ионообменных материалов, как правило, не учитывается.

Подходом, базирующимся на методах термодинамики неравновесных процессов, является феноменологический подход, основанный на уравнениях Кедем-Качальского и Онзагера [64, 65]. В изотермической системе, в которой отсутствуют химические реакции, поток всех видов частиц  $J_i$  зависит от сил  $F_k$ , действующих на систему. Для систем в состояниях близких к состоянию равновесия наблюдается связь между  $J_i$  и  $F_k$ , которая может быть выражена линейной зависимостью:

$$J_i = \sum_k L_{ik} F_k, \quad (1.1)$$

где  $L_{ik}$  – коэффициенты проводимости, именуемые также в литературе феноменологическими коэффициентами, для которых  $i$  и  $k$  – компоненты системы. Данные уравнения отражают сопряжение потоков и движущих сил, которое схематически представлено на рис. 1.4. Количество феноменологических коэффициентов равно квадрату количества частиц  $N^2$ , и сокращается до  $N(N+1)/2$  при учете условия симметрии Онзагера:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (1.2)$$

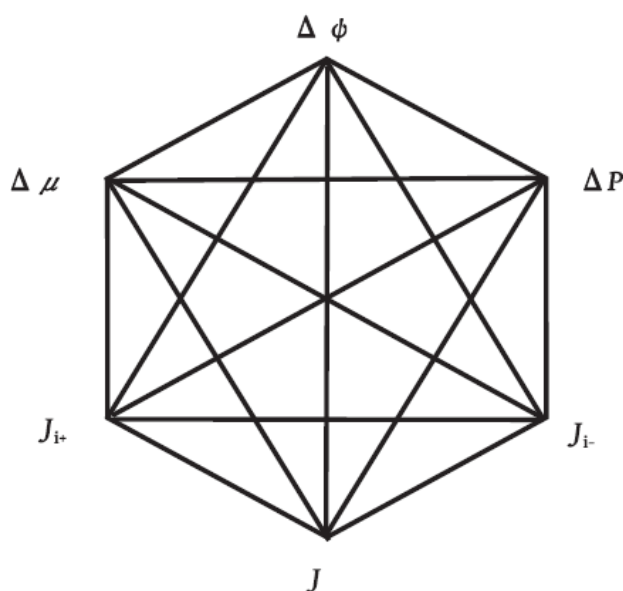


Рисунок 1.4 – Схематическое представление взаимосвязи между потоками и движущими силами [150]

Частным случаем уравнений неравновесной термодинамики, учитывающим только диффузионный, миграционный и конвективный потоки, является обобщенное уравнение Нернста-Планка:

$$J_i = -\frac{RT}{F} \bar{u}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} - z_i \bar{u}_i \bar{C}_i \frac{d\varphi}{dx} + \bar{C}_i v, \quad (1.3)$$

где  $J_i$  – средний молярный диффузионный поток частиц  $i$ ;  $\bar{C}_i$ ,  $\bar{u}_i$ ,  $d\bar{C}_i/dx$  – концентрация, подвижность, градиент концентрации противоионов  $i$  в мембране;  $d\varphi/dx$ ,  $v$  – градиент потенциала и конвективная скорость в

мембране. Учет конвективного потока жидкости, позволяет рассчитать числа переноса воды в мембране [151].

Авторами [131, 132] предложено расширенное уравнение Нернста-Планка, учитывающее поток сопряженной диффузии:

$$J_i = -C_i D_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} + x_i \sum_{j=1}^{j=n, j \neq i} \alpha_{ij} J_j. \quad (1.4)$$

В данном уравнении общий поток частиц  $i$  равен сумме прямого диффузионного потока (первое слагаемое), вызванного обобщенным градиентом электрохимического потенциала, и потока сопряженной диффузии (второе слагаемое). Обобщенное уравнение Нернста-Планка дает взаимосвязь между диффузионными коэффициентами  $D_i$  и обобщенными проводимостями в уравнениях Стефана-Максвелла  $D_{ij}$  [131, 132] через коэффициенты сопряжения потоков  $\alpha_{ij}$  ( $\alpha_{ij} = D_i / D_{ij}$ ):

$$D_i = \frac{C}{\sum_{j=1}^{j=n, j \neq i} \frac{C_j}{D_{ij}}}. \quad (1.5)$$

Другая система параметров для описания концентрационных зависимостей основных транспортных характеристик ионообменных мембран была разработана Шпиглером [142], который получил полную картину фрикционных взаимодействий между движущимися материальными частицами в ионообменной мембране, а также между частицами и ее полимерной матрицей на основании совместного использования *фрикционной модели* и термодинамического подхода [65, 143]. Согласно данной модели, фрикционные силы,  $F_{ij}$  препятствуют движению объекта  $i$  относительно объекта  $j$  пропорционально скорости  $v_{ij}$ :

$$F_{ij} = -X_{ij} v_{ij}, \quad (1.6)$$

где  $X_{ij}$  – фрикционный коэффициент (коэффициент трения) между объектами  $i$  и  $j$ . Рассматривая фрикционные взаимодействия между всеми компонентами системы (полимер, растворитель и электролит) можно получить выражения

для потоков через фрикционные коэффициенты, а также взаимосвязь между фрикционными и феноменологическими коэффициентами [65, 143].

Методы определения фрикционных коэффициентов впервые были разработаны Мирсом и сотр. и основывались на шести независимых экспериментах по определению концентрационных зависимостей шести различных свойств мембран [27, 32, 91, 92]. В работе [104] в качестве этих свойств были выбраны электропроводность, диффузионная, гидродинамическая, электроосмотическая и осмотическая проницаемости мембран и кажущиеся числа переноса противоионов. Эти шесть параметров позволили определить коэффициенты в уравнениях Кедем-Качальского.

Развивая теоретические концепции Шпиглера, авторы работ [66, 71, 90, 107, 105] установили, что в перфторированных мембранах типа Нафион сила фрикционного взаимодействия между противоионом и коионом, противоионом и матрицей, противоионом и водой, коионом и матрицей, коионом и водой зависит как от природы электролита, так и от концентрации равновесного раствора. Анализ теоретически рассчитанных концентрационных зависимостей фрикционных коэффициентов позволил объяснить характер шести экспериментально полученных концентрационных зависимостей, однако не позволил предсказать поведение мембран в реальных электромембранных процессах.

Поскольку во многих электромембранных процессах гидродинамический поток незначим, Гнусин и соавторы предложили процедуру характеристики, основанную на измерении четырех параметров: удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса воды и потенциометрических чисел переноса противоионов [294]. Указанный набор параметров позволял рассчитать электродиффузионный и электроосмотический потоки, а также падение потенциала на мембране в случае индивидуального электролита. Авторам [4] удалось добиться дополнительного упрощения данного подхода до трех параметров (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и кажущиеся числа

переноса воды) путем учета высокой селективности ионообменных мембран по отношению к противоионам (число переноса противоионов принимается равным 1) и возможности оценки чисел переноса воды с использованием уравнения Скачарда.

Теорелл, Мейер и Сиверс предложили фундаментальную теорию описания явлений переноса в мембранах на основании уравнения Нернста-Планка при условии малых отклонений системы от равновесия [150]. Это позволяет использовать уравнение Доннана для расчета распределения концентрации ионов между мембраной и раствором электролита, считая, что потенциал на мембране определяется суммой диффузионного потенциала, создаваемого растворами различной концентрации, помещенными по обе стороны от мембраны, и доннановского потенциалов. В рамках данной модели можно рассчитать такие характеристики ионообменных мембран, как мембранный потенциал, диффузионную проницаемость, удельную электропроводность и числа переноса. Недостатком данного подхода, по мнению авторов [70], является ее выполнимость только для гелевой части мембраны.

В работах Фипипова и соавторов [10, 109] на основании модели Теорелла-Мейера-Сиверса предложен подход к характеристике ионообменных материалов, включающий моделирование их проводящих и диффузионных характеристик, а также поляризационного поведения в рамках гомогенной модели тонкопористой мембраны, основанной на решении уравнения Нернста-Планка без учета диффузионных слоев. Данная модель содержит пять независимых параметров (толщина, обменная емкость, коэффициенты диффузии противоионов и коионов мембране, коэффициент равновесного распределения электролита, значение которого связано с константой Доннана). Экспериментальное определение трех из указанных параметров, невозможно и они подбираются в результате подгонки теоретических кривых к экспериментальным результатам.



### 1.3 Моделирование структуры ионообменных мембран

Достаточно часто для описания свойств мембран используют комбинированный подход, когда мембрана представляется в виде какой-либо гетерогенной структуры, состоящей из проводящих и непроводящих элементов, а транспорт в проводящих элементах описывается уравнениями неравновесной термодинамики, как в сплошной среде. С точки зрения технологии изготовления мембраны, как правило, разделяют на гомогенные, гетерогенные и псевдогомогенные (или интерполимерные), однако во многих случаях при моделировании структуры мембраны особенности ее изготовления не учитываются.

Одним из методов представления структуры мембраны является *модель «пыльного газа»* (dusty gas model), схематично представленная на рис. 1.5. Согласно данной модели, набухший полимер представляют в виде гомогенной смеси неподвижных (полимерные цепи с фиксированными группами) и подвижных (вода и ионы) частиц. При этом не учитывается геометрия и взаимное расположение неподвижных фрагментов [131, 132].

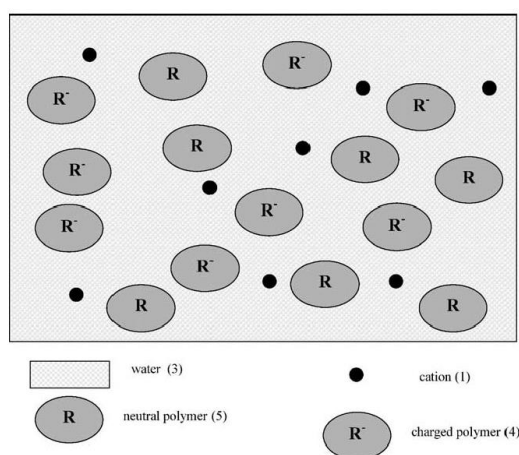


Рисунок 1.5 – Представление мембраны в модели пыльного газа [131]

Для моделирования гомогенной мембраны, учитывается возможность движения ионов и воды во всем объеме мембраны. В случае гетерогенных мембран препятствия переносу, создаваемые объемом полимера и

неоднородностью структуры, учитываются с помощью пористости мембраны без детализации геометрии пор.

Известно [206, 248, 253, 288], что различные по природе ионообменные материалы, в том числе и гомогенные мембраны, являются структурно неоднородными. При моделировании структуры ионообменных мембран широко используется метод разделения объема мембраны на полимер и внутренний равновесный раствор, свойства которого идентичны таковым за пределами мембраны.

Согласно модели свободного объема, набухшая мембрана представляется в виде хаотичного чередования полимерных участков и раствора без привязки к их геометрическим размерам, форме или взаимному расположению (рис. 1.6). Снижение диффузионного переноса ионов и молекул в набухшей ионообменной мембране по сравнению с раствором происходит из-за удлинения и извилистости диффузионного пути [83, 103, 113, 171].

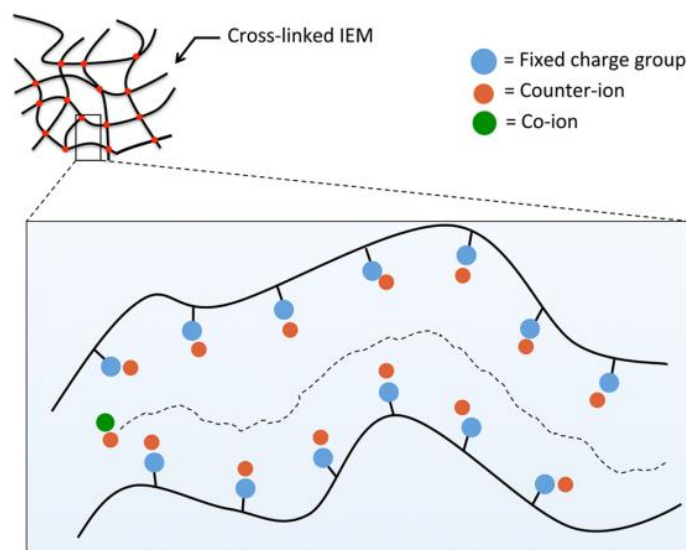


Рисунок 1.6 – Схематическое представление диффузионного пути в ионообменных мембранах [123]

Следовательно, объем мембраны, доступный для диффузионного переноса, соответствует внутреннему объему раствора, за исключением раствора с концентрацией фиксированных групп, превышающей концентрацию окружающего раствора. В литературе представлен ряд методов

оценки учета влияния свободного объема и его геометрии на транспорт в мембранах. Так, например, Mackie–Meares предложили метод расчета коэффициентов диффузии ионов внутри мембраны на основании рассмотрения полимера как решетки, окруженной соединенными извилистыми каналами, заполненными водой и ионами. В такой системе диффузионный перенос описывается уравнением [83]:

$$\frac{\bar{D}}{D} = \left( \frac{\varphi_w}{2 - \varphi_w} \right)^2, \quad (1.7)$$

где  $\varphi_w$  – доля свободного объема;  $\bar{D}$  – коэффициенты диффузии внутри материала и в растворе. Данная модель позволяет оценивать коэффициенты диффузии электролита внутри мембраны на основе коэффициентов диффузии электролита в растворе.

В работе [85] представлена теория электроосмотического переноса через заряженные мембраны, структура которых представляется как периодическая решетка, образованная фиксированными ионами. Полагая, что перенос растворителя происходит главным образом вдоль приложенного электрического поля, а в плоскостях решетки, ортогональных напряженности поля, скорость потока жидкости равна нулю, автор решил уравнение Навье-Стокса с учетом действия внешнего электрического поля и показал, что величина электроосмотического потока увеличивается при уменьшении концентрации соли в растворе.

Авторы [15] предложили гидродинамическую модель электроосмоса в ионообменных мембранах, основанную на представлениях об однонаправленном потоке заряженных макроскопических сфер в непрерывной связанной среде. В данной модели авторы пористую структуру мембраны рассматривают в виде набора параллельных плоскостей. Рассматривая равенство стоксовских и электрических сил, действующих на движущиеся в порах частицы, авторы получили выражение, связывающее число переноса воды с радиусом ионов, вязкостью раствора и

электросопротивлением мембраны. Экспериментальная проверка гидродинамической модели электроосмоса показала, что данная теория удовлетворительно описывает электроосмотическое поведение гомогенной перфторированной мембраны Нафион-125 в широком интервале концентраций раствора NaCl [35].

Традиционным подходом к описанию структуры мембран является ее представление в виде пучка изопористых тонких капилляров с равномерно распределенными фиксированными ионами [73, 74, 134]. Для оценки чисел переноса противоионов в такой системе автором [73] использованы феноменологические коэффициенты уравнений переноса неравновесной термодинамики, из которых учитываются основные четыре: электропроводность, осмотическая, гидродинамическая и диффузионная проницаемости, и распределение Больцмана для расчета распределения ионов в капиллярах. Данный подход позволил с высокой точностью рассчитать числа переноса противоионов и сорбцию, проводимость, гидродинамическую и электроосмотическую проницаемости [74] в катионообменных мембранах в растворах NaCl, однако дает заниженные значения радиусов пор. Авторами [134] для объяснения электроконвективных явлений в коллоидных пленках было получено уравнение, связывающее электроосмотическую проницаемость мембраны, имеющей капиллярное строение, с ее гидродинамической проницаемостью, удельной электропроводностью и с концентрацией фиксированных групп. Экспериментальная проверка данной теории показала, что ее можно применять лишь для мембран с низким содержанием воды и фиксированных групп [77], а для полистирольных мембран с высокой концентрацией фиксированных ионов [29] и перфторированных мембран типа Нафион [35] данная теория не применима.

Авторы [117, 168] объединили теорию плотности функционала с уравнением Навье-Стокса для расчета профилей скорости электроосмотического потока внутри цилиндрической поры для четырех типов электролитов различной концентрации. Результаты расчетов показали

увеличение электроосмотической скорости вблизи стенки пор в концентрированных растворах как для 1: 1, так и для 2: 2 электролитов.

В некоторых случаях рассматриваются не линейные, а извилистые капилляры, что учитывается введением фактора извилистости [3]. Считая, что коэффициенты диффузии ионов в мембране постоянными и используя уравнение Доннана, на основании экспериментальных данных по обменной ёмкости, влагосодержанию и удельной электропроводности ионообменных мембран предложен простой метод оценки чисел переноса ионов через мембрану.

В работе [23] при описании транспорта аминов предложили микрогетерогенную структуру ионообменной мембраны как чередование проводящих и непроводящих участков, которые образуют сквозные поры разного диаметра (рис. 1.7). Снижение электропроводности при увеличении молекулярной массы амина связано с ситовым эффектом и наиболее ярко проявляется для гетерогенных мембран.

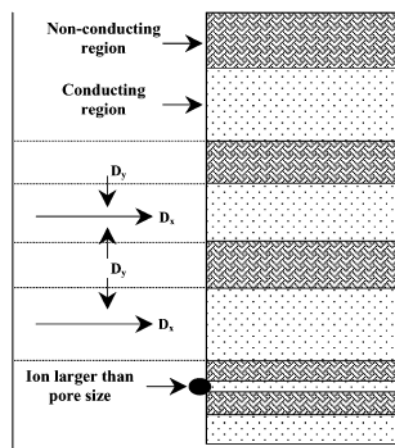


Рисунок 1.7 – Схематическое представление микрогетерогенной структуры ионообменной мембраны по данным работы [23]

Отдельное внимание, как правило, уделяется моделированию структуры гомогенных мембран типа Нафийон и МФ-4СК. Перфторированные сульфокатионитовые мембраны имеют сложную полимерную архитектуру, которая состоит из гидрофобных фторэтиленовых цепей и регулярно расположенных эфирных боковых цепей, которые заканчиваются сильно

гидрофильными сульфо-группами. Механическая прочность мембраны определяется взаимодействием фторэтиленовых цепей, поэтому влагоемкость мембраны ограничена их упругой деформацией и не превышает  $\approx 25\%$ . Первая модель, описывающая структуру ионита на основе тетрафторэтилена, была предложена Yeager и Steck [80], которые выделили три области: фторэтиленовая фаза, включающая боковые цепи; ионные кластеры, в которых расположена сорбированная вода; граничная область, которая состоит из гидратированных сульфогрупп.

Согласно модели Гирке [40, 48, 80, 88], до сих пор наиболее широко используемой, перфторированная ионообменная мембрана представлена с точки зрения инвертированной мицеллярной структуры (рис. 1.8), в которой ионообменные участки отделены от фторэтиленовых цепей, и таким образом формируют сферические поры (кластеры) диаметром примерно 4 нм с расположенными на их внутренней поверхности  $\text{SO}_3^-$ -группами, обращенными внутрь. Кластеры соединены каналами средней шириной 1 нм.

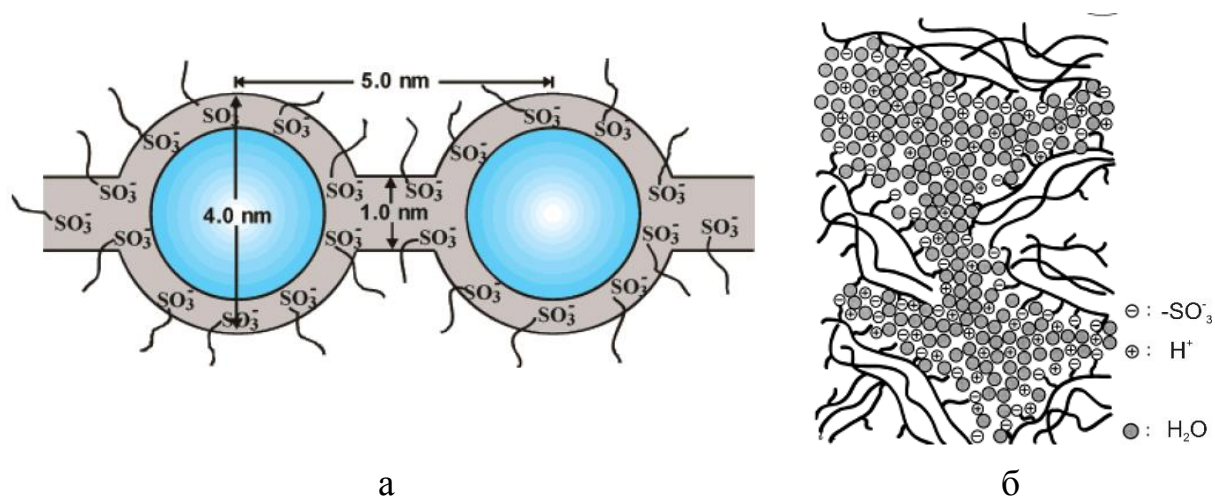


Рисунок 1.8 – Химическая структура перфторированной сульфокатионитовой мембраны в рамках модели Гирке (а) [88] и микроструктуры Нафион в среднем состоянии набухания (б) [155]

В работе Naubold и соавторов [102] предложена модель структуры Нафион в водно-метанольных растворах на основе данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Согласно модели Naubold, мембрана состоит из двух структурных элементов: ядра, состоящего из фторэтиленовых

основных цепей, боковых цепей и ионообменных групп, и оболочки, включающей внутренний раствор. Эти элементы представлены в виде параллелепипедов, хаотично распределенных внутри мембраны. Схема формирования канала проводимости представлена на рис. 1.9. Расчеты в рамках модели Naubold позволяют оценить размеры ядра и оболочки и предсказать поведение мембраны при набухании.

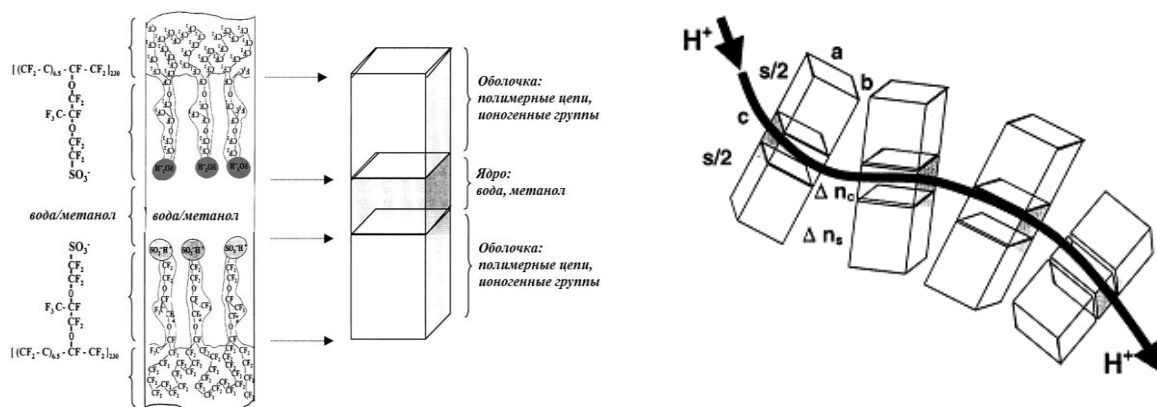


Рисунок 1.9 – Схема и механизм проводимости перфторированной мембраны в рамках модели Н.-G. Наубольд [102]

Применение кластерно-канальной модели Гирке было расширено на псевдогомогенные анионо- и катионообменные мембраны Neosepta AMX и CMX [50], структура которых представлена как совокупность гелевых доменов (I), проводимость которых не зависит от концентрации равновесного раствора, и доменов, заполненных равновесным раствором (II) (рисунок 1.10).

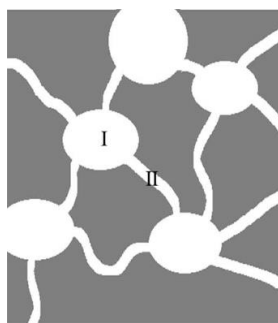


Рисунок 1.10 – Схематическое представление структуры мембраны Neosepta CMX и AMX [50]

Исследование проводящих свойств мембран Neosepta AMX и CMX в растворах, содержащих различные противоионы, в том числе многозарядные,

показало, что сопротивление такой системы можно описать суммой сопротивлений  $R_I$  и  $R_{II}$ ,  $R_{II} = b/C^n$ , где  $b$ ,  $n$  – эмпирические константы, причем значение параметра  $n$  прямо пропорционально энергии Гиббса гидратации противоионов в растворе.

В рамках ячеечной модели ионообменные мембраны моделируются упорядоченным массивом заряженных пористых шаров (рис. 1.11), имеющих постоянную плотность заряда (обменную емкость), погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки, причем шары соответствуют гелевой фазе мембраны, а ячейки – внутреннему свободному раствору, характеризуемому коэффициентами диффузии ионов в растворе [296, 297]. Геометрические размеры шаров и ячеек выбираются таким образом, чтобы соотношение их объемов соответствовало соотношению фаз геля и межгеля, определенные независимым методом.

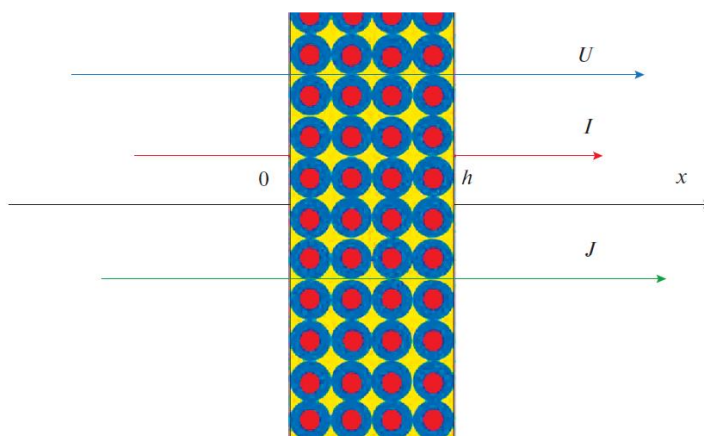


Рисунок 1.11 – Схема бароэлектродиффузии через ионообменную мембрану в рамках ячеечной модели [297]

Перенос в такой системе рассчитывается по уравнениям Кедем-Качальского и Онзагера с учетом геометрии системы. Переменными параметрами модели являются помимо коэффициентов диффузии противоионов в мембране, относительные обменная емкость и пористость и коэффициент распределения. Данная модель использована для описания электроосмотической проницаемости и удельной электропроводности перфторированной мембраны МФ-4СК в растворах бинарных электролитов.



### 1.3.1 Микрогетерогенная модель ионообменных мембран

Гнусин Н.П. с соавторами [268] разработали модельный подход, позволяющий охарактеризовать микрогетерогенную структуру ионообменного материала в рамках двухфазной проводящей модели. Считая набухший полимер (зерно ионита) микрогетерогенной структурой (рисунок 1.12), все его элементы можно сгруппировать в две проводящие псевдофазы с разным типом проводимости: гелевую фазу и фазу межгелевого раствора. В объединенной гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменного материала за исключением равновесного раствора, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных раствором, свойства которого идентичны свойствам равновесного раствора, ток переносят как катионы, так и анионы.

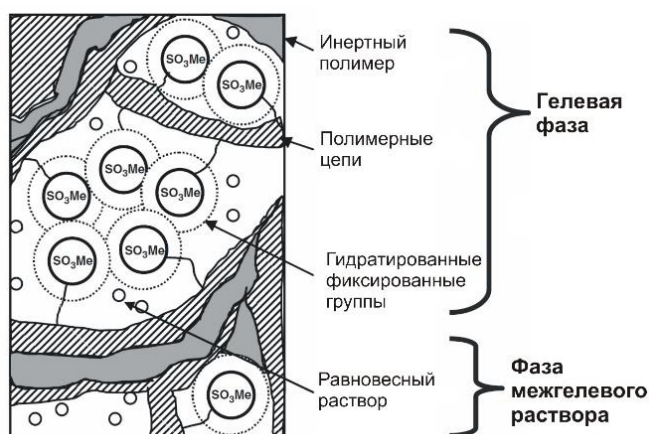


Рисунок 1.12 – Микрогетерогенная структура ионообменного материала [20]

Поток ионов сорта  $i$  в двухфазной системе пропорционален градиенту электрохимического потенциала:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx}, \quad (1.8)$$

где  $L_i$  – эффективный коэффициент проводимости, характеризующий многофазную систему. Для описания электродиффузионных процессов в такой двухфазной системе была применена теория обобщенной проводимости [268], согласно которой электропроводность и диффузионная проницаемость ионообменной мембраны зависят от свойств индивидуальных фаз. В

соответствии со степенной формулой теории обобщенной проводимости, являющейся частным случаем теории обобщенной проводимости, проводимость двухфазной структурно неоднородной системы выражается уравнением

$$L_m^\alpha = f_1 L_1^\alpha + f_2 L_2^\alpha, \quad (1.9)$$

где  $L_m$  – обобщенная проводимость;  $L_1, L_2$  – проводимость геля и раствора соответственно;  $f_1, f_2$  – объемные доли геля и раствора,  $f_1 + f_2 = 1$ ;  $\alpha$  – структурный параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз в мембране:  $\alpha = 1$  соответствует параллельному расположению фаз относительно транспортной оси, а  $\alpha = -1$  – последовательному.

Авторами [257, 268] было показано, что результирующая электропроводность такой двухфазной системы в рамках теории обобщенной проводимости может быть описана степенным уравнением:

$$\kappa_m = [f_1 \kappa_{iso}^\alpha + f_2 \kappa_{sol}^\alpha]^{1/\alpha}. \quad (1.10)$$

где  $\kappa_m, \kappa_{iso}, \kappa_{sol}$  – электропроводность мембраны, ее гелевых участков и межгелевых промежутков, соответственно.

Предполагая, что в области точки изоэлектропроводности в ионообменном материале расположение проводящих фаз близко к хаотичному, что отвечает  $\alpha \rightarrow 0$ . На основании степенного уравнения (1.10), получается показательное выражение для электропроводности мембран на переменном токе:

$$\kappa_m = \kappa_{iso}^{f_1} \kappa_{sol}^{f_2}. \quad (1.11)$$

Логарифмическая форма данного уравнения позволяет определить структурные ( $f_1$  и  $f_2$ ) и кинетический ( $\kappa_{iso}$ ) параметры двухфазной модели проводимости. В настоящее время микрогетерогенная модель, которая позволяет связать электропроводные и диффузионные свойства мембраны с ее внутренним строением, теоретически обоснована и подтверждена экспериментально [175, 239, 305]. На основании значения  $\kappa_{iso}$  можно

рассчитать коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе мембраны ( $\bar{D}_+$ ) по уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$\bar{D}_+ = \frac{RT}{(F)^2} \times \frac{\kappa_{iso}}{Q}, \quad (1.12)$$

где  $\bar{Q}$  – обменная емкость гелевой фазы мембраны,  $\bar{Q} = Q / f_1$ ;  $Q$  – обменная емкость мембраны;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Диффузионные свойства мембраны в рамках теории обобщенной проводимости можно оценить по уравнению [157]:

$$P_m^* C = [f_1(\bar{D}_- \bar{C}_-)^{\alpha} + f_2(DC)^{\alpha}]^{1/\alpha}, \quad (1.13)$$

где  $P_m^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости;  $D$ ,  $\bar{D}_-$  – коэффициенты диффузии электролита в растворе и коиона в гелевой фазе;  $\bar{C}_-$  – концентрация коионов в гелевой фазе.

В связи с тем, что коэффициент диффузии и концентрацию коионов в гелевой фазе экспериментально измерить невозможно, а для расчета величины  $\bar{C}_-$  необходимо знать константу Доннана ( $K_D$ ), определение которой является достаточно сложным, авторами [20] предложено ввести комплексный параметр  $G$ , характеризующий диффузионную проницаемость гелевой фазы мембраны. Для катионообменной мембраны:

$$G = \frac{K_D \bar{D}_-}{(-z_-) Q^{z_+}}, \quad (1.14)$$

где  $z_+$ ,  $z_-$  – заряды противо- и коиона. Тогда уравнение для расчета величины  $P_m^*$  примет вид:

$$P_m^* = [f_1(GC)^{\alpha} + f_2 D^{\alpha}]^{1/\alpha}, \quad (1.15)$$

В работах [157, 251] предложен способ нахождения параметра  $G$  из концентрационной зависимости диффузионной проницаемости мембраны по уравнению:

$$G = \frac{P_m^*}{C_{\text{mid}}} \left( \frac{\beta_j - 1}{f_1} \right)^{1/\alpha}, \quad (1.16)$$

где  $\beta_j$  – эмпирическая константа, характеризующая наклон зависимости диффузионного потока ( $j_m$ ) от концентрации ( $C$ ) в билигарифмических координатах ( $\beta_j = \frac{d \lg j_m}{d \lg C}$ );  $C_{\text{mid}}$  – концентрация раствора в средней точке исследуемого интервала. Параметр  $\alpha$  рассчитывается по уравнению:

$$\alpha = \frac{\ln \left( \frac{1 - f_1}{2 - \beta_j} \right)}{\ln \left( \frac{P_m^*}{D} \right)}. \quad (1.17)$$

Основные уравнения (1.11) и (1.15) двухфазной модели проводимости дополнены уравнением, описывающим сверхэквивалентную сорбцию электролита мембраной [222]:

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D^{|z_-|}}{Q^{|z_-|/z_+|}} C^{|z_-|/z_+|} + f_2, \quad (1.18)$$

где  $C^*$  – концентрация необменно сорбированного электролита в мембране.

В работе [164] в рамках подхода к ионообменным мембранам, как к двухфазным системам, состоящим из гелевых участков и межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором, получено уравнение, устанавливающее взаимосвязь между числом переноса воды и комплексом физико-химических характеристик ионообменного материала, параметрами его структурной неоднородности и параметрами гидратных структур в мембране и растворе. Модель позволила обобщить экспериментальные данные по концентрационным зависимостям электроосмотической проницаемости гетерогенных, гомогенных и модифицированных мембран с различной величиной удельной влагоемкости в широкой области концентрации растворов хлорида натрия и соляной кислоты [164, 184].

В работах [210, 212] было показано, что для полного описания явлений электромассопереноса в электромембранных системах достаточно набора

шести основных параметров, включающего проводящие, структурные и гидратные характеристики набухших ионообменных мембран. Расчет этих параметров осуществляется на основе четырех концентрационных зависимостей: электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса воды и кажущихся (потенциометрических) чисел переноса противоионов ионообменных мембран [294].

Авторы работы [4, 78] предложили упростить процедуру характеристики ионообменных мембран за счет сокращения числа экспериментально получаемых концентрационных зависимостей с четырех до трех. Концентрационные зависимости чисел переноса воды и истинных, электромиграционных, чисел переноса противоионов было предложено рассчитывать теоретически на основе концентрационных зависимостей электропроводности, диффузионной проницаемости и кажущихся чисел переноса противоионов. Однако авторы отметили, что результаты, получаемые путем теоретических расчетов, являются приближенными, а сами расчеты могут быть выполнены лишь для ионообменных мембран со средней величиной влагосодержания.

Поскольку информация об электроосмотической проницаемости мембран необходима лишь в случае электродиализного концентрирования растворов электролитов и может быть определена непосредственно на основе экспериментальных данных [226, 227], авторы работ [157, 251] предложили ограничиться четырьмя транспортно-структурными параметрами, определяемыми на основе двух концентрационных зависимостей: электропроводности и диффузионной проницаемости мембран. Эти две концентрационные зависимости являются достаточными для оценки эксплуатационных свойств мембран, поскольку позволяют определить их транспортно-структурные параметры и рассчитать концентрационную зависимость электромиграционных чисел переноса противоионов [20, 270].

### 1.3.2 Развитие микрогетерогенной модели

Ввиду простоты и удобства микрогетерогенной модели в нее вносили определенные изменения для расширения ее возможностей. Так в работе [193] предложен метод расчета характеристик мембран с учетом объемной доли инертного компонента на примере экспериментальной серии мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена. Авторы выделили инертное связующее в отдельную фазу, в результате чего гелевая фаза включала только цепи ионообменника и гидратированные фиксированные группы. В таком случае удельная электропроводность мембраны выражается формулой:

$$\kappa_m = \left[ \kappa_1^\alpha f_1' + \kappa_2^\alpha f_1'' + f_2 \kappa_{sol}^\alpha \right]^{1/\alpha}, \quad (1.19)$$

где  $f_1'$ ,  $f_1''$  – объемные доли геля и инертного связующего, которые входят в объединенную гелевую фазу ( $f_1$ );  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  – их электропроводности. Учитывая низкую электропроводность инертного связующего, электропроводность объединенной гелевой фазы ( $\kappa_{iso}$ ) может быть выражена формулой:

$$\kappa_m = \kappa_1 \left( \frac{f_1'}{f_1} \right)^{1/\alpha}. \quad (1.20)$$

Экспериментальная проверка формулы (1.20) с использованием экспериментальной партии мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена показала, что рассчитанное значение электропроводности чистой гелевой фазы с высокой точностью совпадает с удельной электропроводностью ионообменной смолы КУ-2, на основе которой изготовлены мембраны [193].

В работе [96], авторами предпринята попытка расширить область применимости микрогетерогенной модели в область растворов с концентрацией менее 0.1 М, где она ограничена из-за увеличения толщины двойного электрического слоя. Для учета влияния двойного электрического слоя, авторы предложили отнести плотную часть ДЭС к гелю, а диффузную часть разделить на связанный слой Бьеррума ( $x_B$ ) и свободную часть, причем плотная часть ДЭС и слой Бьеррума отнесены к гелевой фазе

микрогетерогенной модели, а диффузная часть за пределами слоя Бьеррума к межгелевому раствору, подвижность в котором принимается равной таковой во внешнем растворе (рисунок 1.13).

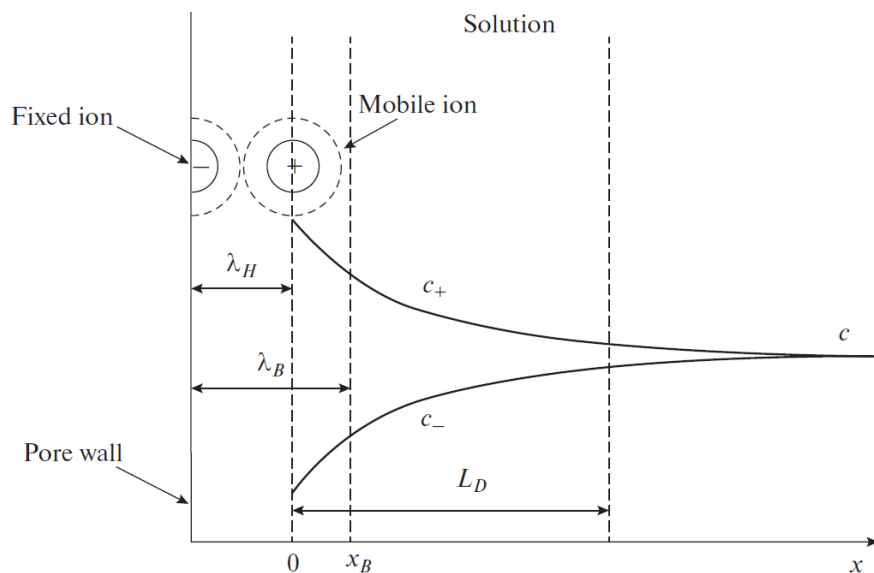


Рисунок 1.13 – Распределение концентрации ионов у границы мембрана-раствор [96]

На основании концентрации ионов в каждой фазе рассчитывали их проводимости в предположении, что модельные параметры, рассчитанные в диапазоне концентраций 0.1 – 1 М остаются постоянными и в разбавленных растворах. В результате авторам удалось расширить область концентраций равновесного электролита до 0.005 М, в которой применима «модифицированная» микрогетерогенная модель для описания удельной электропроводности мембраны МФ-4СК в растворе NaCl.

Применимость «классической» микрогетерогенной модели для описания удельной электропроводности мембран в растворах слабых электролитов затруднена тем, что концентрационная зависимость удельной электропроводности их растворов существенно отличается от линейной и в некоторых случаях ниже удельной электропроводности мембран в указанных растворах. Наблюдаемый эффект объясняется повышением степени диссоциации слабого электролита внутри мембраны по сравнению с внешним раствором за счет более высокой ионной силы [9, 115]. Для расширения

возможности применения микрогетерогенной модели в работе [115] удельную электропроводность в уравнении (1.11) заменили на эквивалентную, используя их взаимосвязь для слабых электролитов:

$$\kappa_m = (a''\lambda'_0 Q)^{f_1} (a'\lambda_0 C)^{f_2}, \quad (1.21)$$

где  $a'$ ,  $a''$  – степень диссоциации слабого электролита в растворе и гелевой фазе мембраны, соответственно;  $\lambda_0$ ,  $\lambda'_0$  – эквивалентная электропроводность слабого электролита в бесконечно разбавленном растворе для межгелевой и гелевой фаз. Предполагая, что степень диссоциации слабого электролита в мембране близка к единице, а концентрация раствора в гелевой фазе существенно выше, чем в межгелевом растворе, что справедливо для концентраций менее 1 М, уравнение (1.21) сводится к формуле:

$$\kappa_m = (a'\lambda'_0 Q)^{f_1}, \quad (1.22)$$

которая указывает на независимость электропроводности мембраны от концентрации электролита. Данное предположение оказалось справедливым для анионообменных мембран в растворах карбоновых кислот [115].

### **1.3.3 Учет модифицирования мембран при моделировании транспортных свойств**

Интерес к модифицированию ионообменных мембран компонентами различной природы обусловлен возможностью придания им специальных свойств, таких как селективность по отношению к ионам с определенной величиной заряда [17, 56, 129, 197], барьерных свойств по отношению к транспорту воды [180, 226], сенсорной [137] и каталитической активности [1, 139, 236, 273], высокой протонной проводимости в условиях пониженной влажности [53, 314] и другие. Внедрение в пористую структуру мембраны модификаторов любой природы приводит к существенному изменению их свойств, которое обусловлено рядом факторов: изменение пористой структуры из-за вытеснения части внутреннего раствора модификатором, расклинивание порового пространства гомогенных мембран, изменение



состава внутреннего раствора для случаев заряженных наночастиц и другие. Указанные эффекты требуют учета наночастиц при моделировании транспортных свойств мембран.

В случае использования «чистых» подходов неравновесной термодинамики влияние модификатора на транспорт в ионообменных мембранах учитывается их влиянием на значения параметров [38].

Одна из моделей, позволяющих описать изменение транспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК из-за изменения ее структуры, таких как удельная электропроводность и диффузионная проницаемость, является модель ограниченной эластичности стенок пор [38, 53]. Согласно данной модели, наночастицы, образующиеся в поровом пространстве мембраны, занимают ее часть, что компенсируется увеличением объема пор и размера каналов благодаря эластичности их стенок (рис. 1.14 б) и, как следствие, снижением их извилистости.

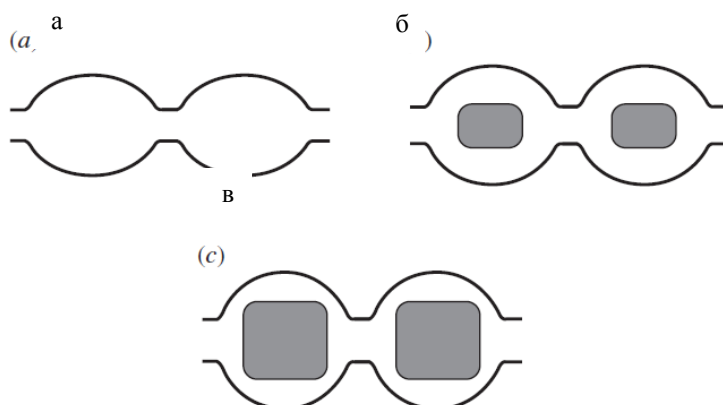


Рисунок 1.14 – Схематическое представление структуры гомогенной мембраны до (а) и после модифицирования наночастицами (б, в) в случае ограниченной эластичности стенок пор [53]

Это приводит к увеличению ряда транспортных характеристик мембраны: удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, снижению энергии активации электропроводности. При достижении критического содержания наночастиц в материале (порядка 3-4 % по объему), эластичности пор недостаточно, что приводит к существенному ухудшению транспортных характеристик материала.

В микрогетерогенной модели влияние модификатора на транспорт в ионообменных мембранах может учитываться как через изменение значений модельных параметров, в этом случае модификатор относится к фазе геля [119, 152, 250, 281], так и введением дополнительных параметров модели [87]. Как предложено в последней работе, для случая модифицирования мембраны незаряженными наночастицами, для которых отсутствует двойной электрический слой, предполагается, что частица образуется в мезо- и макропорах, и ее присутствие учитывается путем введения двух дополнительных параметров, один из которых соответствует доли межгеля, занимаемой наночастицей, а второй – взаимное пространственное расположению раствора и наночастицы в межгеле и идентичен параметру  $\alpha$  в теории обобщенной проводимости. Свойства геля при этом принимаются неизменными, а частицы – непроводящими [87].

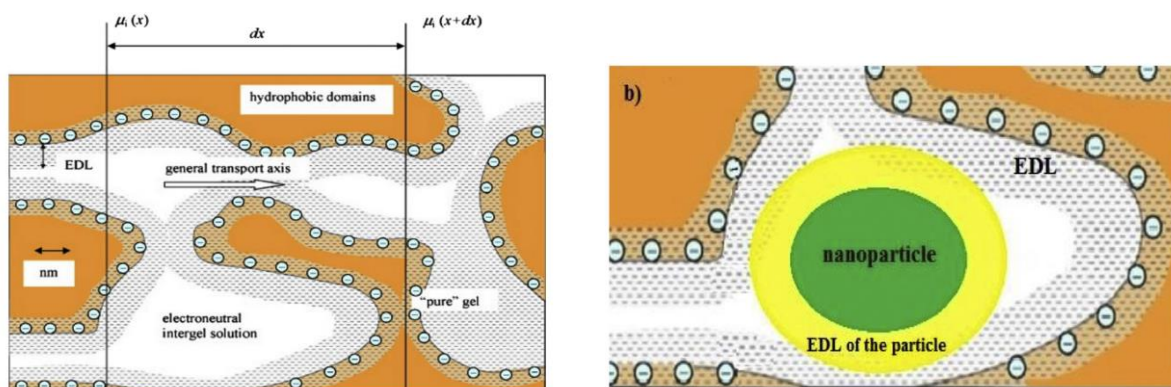


Рисунок 1.15 – Схематическое представление двухфазной микрогетерогенной модели для мембран, модифицированных наночастицами [87]

Для заряженных частиц, объем двойного электрического слоя также относят к межгелю, однако концентрация ионов в нем описывается уравнением Доннана. Наилучшее согласие между экспериментальными данными для перфторированных мембран, модифицированных кислым фосфатом церия, и расчетом обнаружено для случая заряженных наночастиц и разбавленных растворов электролита. Данный подход позволил выявить

теоретический предел снижения транспортных свойств, соответствующий полному вытеснению межгелевого раствора частицами допанта.

Для описания процессов переноса в анизотропных мембранах широко используется представление мембраны как совокупности гомогенных слоев с определенными характеристиками, перенос в которых можно описать уравнением Нернста-Планка [10, 95, 99, 287] неравновесной термодинамики. В случае, если один из слоев является достаточно тонким, его влияние на характеристики мембраны в уравнении Нернста-Планка учитывается с помощью феноменологического коэффициента проводимости [255]. Данный подход позволяет оценить не только транспортные характеристики ионообменной мембраны, но и концентрационные профили в мембранной системе.

Другим подходом является модель тонкопористой мембраны [10], согласно которой мембрана состоит из двух четко разделенных слоев, имеющих заданную толщину, а асимметрия транспортных характеристик обусловлена различием в плотности объемного заряда слоев, создаваемой диссоциацией фиксированных групп. При этом характеристики слоев определяются в процессе подгонки расчётных значений к экспериментальным результатам. Данный подход апробирован для широкого круга анизотропных мембран [10], в том числе модифицированных полианилином [287, 308] и нанотрубками галлуазита [21, 37].

#### **1.4 Учет концентрации равновесного раствора**

Как правило, основным допущением при характеристике мембран является независимость подвижности (в широком смысле) частиц от концентрации раствора. Данное допущение, однако, строго выполняется в области разбавленных растворов, в то время как в умеренно концентрированных и концентрированных растворах данное допущение не выполняется. Одним из методов учета влияния концентрации на подвижность

ионов является учет коэффициентов активности ионов в мембране, экспериментальное определение которых невозможно.

Для оценки коэффициентов активности ионов внутри мембраны широко используется теория конденсации противоионов Manning [84]. Согласно данной теории полимер рассматривается как бесконечная линейная цепь с равномерно распределёнными фиксированными зарядами. Если расстояние между фиксированными группами на полимерной цепи больше радиуса Бьеррума (для 1:1 валентного электролита), конденсации противоионов не наблюдается и коэффициенты активности могут быть рассчитаны по теории Дебая-Хюккеля. В обратном случае происходит конденсация противоионов, т.е. образование ионных ассоциатов «фиксированный ион-противоион», что приводит к существенному отклонению от термодинамической теории растворов электролитов. Формула для расчета коэффициентов активности «связанных» противоионов представлена в работе [84]. Дополнение данной теории представлениями о структуре мембраны позволяет рассчитывать ее определенные транспортные характеристики. Так, теория Маннинга была дополнена теорией свободного объема Maskie–Meares для учета извилистости транспортного пути в мембране. Это позволило авторам [57, 62, 123] с удовлетворительной точностью рассчитать коэффициенты диффузии ионов в высокоструктурных «гелевых» мембранах. В работе [123] показана возможность расчета коэффициентов распределения коионов между раствором и мембраной на основании теории Маннинга, дополненной уравнением Доннана.

#### **Вывод по главе:**

Характеризация ионообменного материала может представлять собой как единый подход, так и совокупность моделей, адаптированных под требования к ионообменному материалу для конкретного применения. К подходу к характеристике материала предъявляется ряд требований:

- возможность оценки влияния различных воздействий (модифицирование, старение, термообработка и так далее) на транспортные и структурные характеристики мембраны;

- возможность оценки основных транспортных характеристик материала, необходимых для моделирования явлений переноса в более сложных системах, таких как мембрана и диффузионные слои, канал электродиализного аппарата;

- сокращение объема экспериментальных данных, необходимых для характеристики для снижения ее трудоемкости;

- возможность упрощения математического аппарата характеристики без значимого снижения точности рассчитываемой величины.

## 2 Расширенная трехпроводная модель проводимости ионообменных мембран

Трехпроводная модель была разработана для описания электропроводности ионообменной колонки [206], ток через которую протекает по трем параллельным каналам: последовательно через ионит и раствор (1), только через ионит (2) и только через раствор (3) (рис. 2.1).

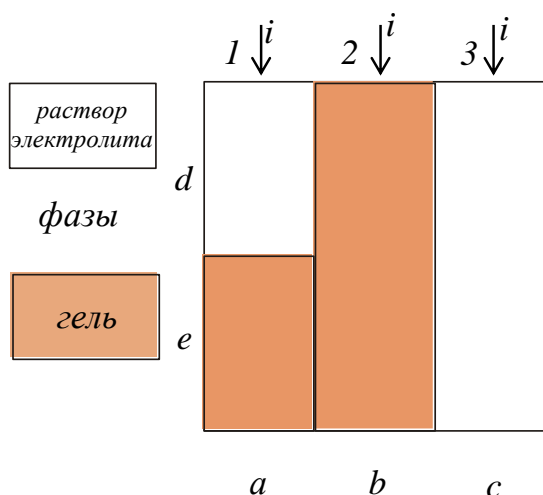


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение путей протекания тока в трехпроводной модели ионообменной мембраны

В рамках трехпроводной модели электропроводность такой простой системы – ионообменной колонки описывается системой уравнений:

$$\kappa_c = a\bar{\kappa} + \frac{b\kappa_{\text{sol}}\bar{\kappa}}{e\kappa_{\text{sol}} + b\bar{\kappa}} + c\kappa_{\text{sol}}, \quad (2.1)$$

$$a + b + c = 1, \quad (2.2)$$

$$e + d = 1, \quad (2.3)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионита и раствора, только через ионит и только через раствор;  $d$ ,  $e$  – доли раствора и ионита в смешанном канале;  $\kappa_c$ ,  $\bar{\kappa}$  – удельные электропроводности колонки в целом и ионита. Согласно уравнению (2.1), представленному в безразмерном виде:

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c, \quad (2.4)$$

где

$$K_m = \frac{\kappa_c}{\kappa_{sol}}, \quad K_d = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_{sol}}. \quad (2.5)$$

Определить величины параметров  $c$  и  $b$  можно экстраполяцией экспериментальных данных, построенных в координатах  $K_m - K_d$  и  $K_m/K_d - 1/K_d$ . Параметр  $a$  находят с помощью выражения (2.2). Чтобы определить параметры  $e$  и  $d$ , авторы работы [207] ввели дополнительное уравнение связи:

$$f = ae + b, \quad (2.6)$$

где  $f$  – коэффициент наполнения ионообменной колонки, величина которого легко варьируется в ходе эксперимента.

Основываясь на аналогии ионообменной колонки с зерном ионита, авторы работ [176] применили трехпроводную модель для описания электропроводности гранулированного ионита (ионообменной смолы) и установили, что в этом случае доля тока, текущего только по межгелевым промежуткам (сквозной канал  $c$ ) ничтожно мала, вследствие чего гранула ионита представляет не трех-, а двухпроводную систему. Объемная доля гелевых участков в смоле (параметр  $f$ ) была определена из тангенса угла наклона экспериментальной прямой электропроводности ионита, представленной в координатах  $1/(1 - K_d) - 1/(1 - K_m/K_d)$  [207], а параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  были найдены указанным выше способом.

Авторы [214] предприняли попытку применить трехпроводную модель для описания электропроводности гетерогенной ионообменной мембраны. Для этого в систему уравнений (2.1) – (2.6) были введены дополнительные соотношения: доля канала, учитывающего инертное связующее, и константа мембраны, для определения которой необходимо иметь информацию об электропроводности смолы и мембраны при концентрации равновесного раствора, отвечающей точке изоэлектропроводности смолы. Это привело к

усложнению эксперимента и увеличению трудоемкости вычисления модельных параметров. В связи с этим практического применения для описания электропроводности ионообменных мембран данный подход не нашел. В то же время авторам работы [214] удалось получить уравнение для расчета числа переноса противоиона в мембране ( $\bar{t}_+$ ), если известна доля тока, протекающего по раствору (параметр  $c$ ):

$$\bar{t}_+ = 1 - t_- \frac{c}{K_m}, \quad (2.7)$$

где  $t_-$  – число переноса коиона в растворе. При выводе данного уравнения полагалось, что ток в каналах  $a$  и  $b$  переносится лишь противоионами, а в канале  $c$  – противо- и коионами. Возможность применения уравнения (2.7) для оценки чисел переноса противоионов в гетерогенной мембране МК-40 в растворах NaCl и CuSO<sub>4</sub> была подтверждена авторами [214] экспериментально.

Однако, несмотря на информативность трехпроводной модели, она, в отличие от двухфазной микрогетерогенной модели, не позволяет получать информацию о взаимном расположении проводящих фаз в набухшем ионообменном полимере. Совместный анализ уравнений (2.4) и (1.10) применительно к ионообменной колонке, подробно описанный в [289], позволил получить пять уравнений связи между геометрическими параметрами трехпроводной ( $a, b, c, d, e$ ) и микрогетерогенной ( $f_1, f_2, \alpha$ ) моделей:

$$b = f_1^{1/\alpha}, \quad (2.8)$$

$$c = f_2^{1/\alpha}, \quad (2.9)$$

$$a = 1 - f_2^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (2.10)$$

$$e = (f_1 - b)/a, \quad (2.11)$$

$$d = 1 - (f_1 - b)/a, \quad (2.12)$$



которыми и дополнили указанную выше совокупность уравнений (2.1) – (2.6) трехпроводной модели.

Авторы показали, что в случае ионообменной колонки, для которой величина параметра  $\alpha$  фиксирована и равна  $2/3$ , данный подход позволяет установить величины всех параметров, входящих в уравнения (2.8) – (2.12), если известен любой из них, например,  $f_1$ .

Поскольку для ионообменной смолы ни один параметр не известен, авторы [208] разработали и экспериментально проверили метод нахождения параметров расширенной трехпроводной модели на основе экспериментально полученной концентрационной зависимости электропроводности смолы путем подбора такого сочетания параметров  $f_1$  и  $\alpha$ , при котором наблюдается наименьшее среднеквадратичное отклонение теоретической кривой электропроводности от экспериментальной.

Расширенная трехпроводная модель позволяет одновременно находить и структурные ( $f_1, f_2, \alpha$ ), и геометрические ( $a, b, c, d, e$ ) параметры, открывая более широкие возможности для описания электропроводности ионообменных материалов. В связи с этим авторы работ [177, 208] использовали данный подход, разработанный для ионообменных колонок и смол, в качестве упрощенного метода параметризации ионообменных мембран. Для этого в соотношении (2.1) электропроводность колонки ( $\kappa_c$ ) была формально заменена на электропроводность мембраны ( $\kappa_m$ ), а электропроводность ионита ( $\bar{\kappa}$ ) – на электропроводность гелевой фазы мембраны ( $\kappa_{iso}$ ). Однако вопрос о возможности применения данной модели для параметризации мембран, которые являются более сложной системой, чем ионообменная колонка или смола, до сих пор оставался открытым. При этом наиболее дискуссионной является возможность нахождения в рамках этой модели параметра  $\alpha$ , которая до настоящего времени не была подтверждена ни экспериментально, ни теоретически.

## 2.1 Верификация расширенной трехпроводной модели

Верификация метода параметризации ионообменных мембран, разработанного на основе расширенной трехпроводной модели, была выполнена путем сравнения значений структурных параметров ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$ ), рассчитанных с помощью выше указанной модели на основе концентрационной зависимости электропроводности мембраны, со значениями параметров, найденных независимым методом на основе микрогетерогенной модели по двум концентрационным зависимостям: электропроводности и диффузионной проницаемости. Для теоретических расчетов были использованы как концентрационные зависимости, полученные в ходе выполнения настоящей работы, так и полученные и опубликованные ранее авторами [20, 251, 279, 294].

Объектами исследования служили гетерогенные и гомогенные мембраны с различной природой ионогенных групп и полимерных матриц российского и зарубежного производства. С целью получения воспроизводимых результатов гетерогенные мембраны предварительно подвергались химическому кондиционированию [247]. Перед измерениями мембраны всех типов приводили в равновесие с рабочими растворами NaCl.

Процедура нахождения полного набора структурных ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$ ) и геометрических ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ) параметров в рамках расширенной трехпроводной модели включала в себя нахождение электропроводности гелевой фазы мембраны ( $\kappa_{iso}$ ) и относительных электропроводностей мембраны ( $K_m$ ) и геля ( $K_d$ ) из экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и раствора. Рассчитанные значения  $K_m$  и  $K_d$  в дальнейшем были использованы в качестве исходных данных для поиска выше указанного набора параметров методом наименьшего среднеквадратичного отклонения теоретической кривой от экспериментальных данных [208].

Определение параметров  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$  проводили также независимым методом с помощью микрогетерогенной модели, используя концентрационные

зависимости электропроводности мембраны и интегрального коэффициента ее диффузионной проницаемости ( $P_m$ ). Нахождение параметров  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$  выполняли согласно ранее разработанной процедуре [157] и реализованном в программе для ЭВМ [276]. Процедура включала в себя графическую обработку указанных концентрационных зависимостей в координатах  $\lg \kappa_m - \lg \kappa_{sol}$  и  $\lg P_m - \lg C$  и расчет искомых параметров.

Удельную электропроводность мембран рассчитывали на основании сопротивления мембраны ( $R_m$ ), измеренного ртутно-контактным методом, по активной части импеданса ячейки на частоте переменного тока 150 – 500 кГц. Необходимо отметить, что для каждого образца и каждой концентрации раствора частота переменного тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю, подбиралась индивидуально. Погрешность измерений сопротивления мембран не превышала 5%. Чтобы свести к нулю погрешность, связанную с разбросом сопротивления по образцам, концентрационную зависимость электропроводности снимали на одном и том же образце. Измерения проводили в изотермических условиях при 25°C. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m \cdot S_m}, \quad (2.13)$$

где  $l$ ,  $S_m$  – толщина и площадь мембраны.

Анализ правомерности использования расширенной трехпроводной модели для нахождения параметра  $\alpha$  был проведен на основе экспериментальных данных для коммерческой гетерогенной мембраны МК-40 и экспериментального образца гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК с высокой удельной влагоемкостью ( $n = 36.5$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ). Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран, включающие их точки изоэлектропроводности, приведены на рис. 2.3.

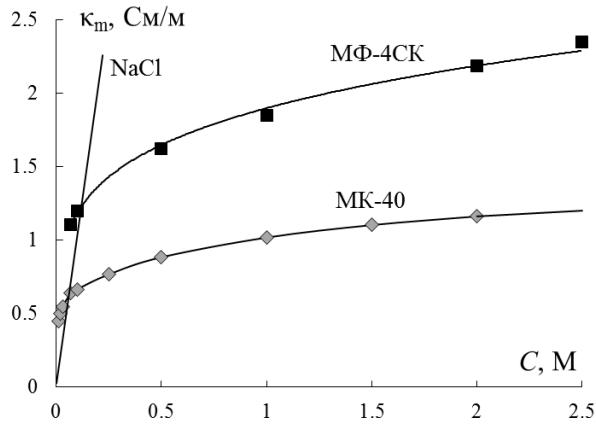


Рисунок 2.3 – Концентрационные зависимости электропроводности мембран МК-40 и МФ-4СК в растворах NaCl

Изображенные на рис. 2.3 экспериментальные кривые, представлены на рис. 2.4 в виде точек в координатах  $K_m/K_d - 1/K_d$ . Сплошными линиями (кривые 1 – 4) представлены теоретические кривые, рассчитанные по уравнениям (2.4) – (2.12) для различных значений параметра  $\alpha$  при известных  $f_1$  и  $f_2$ .

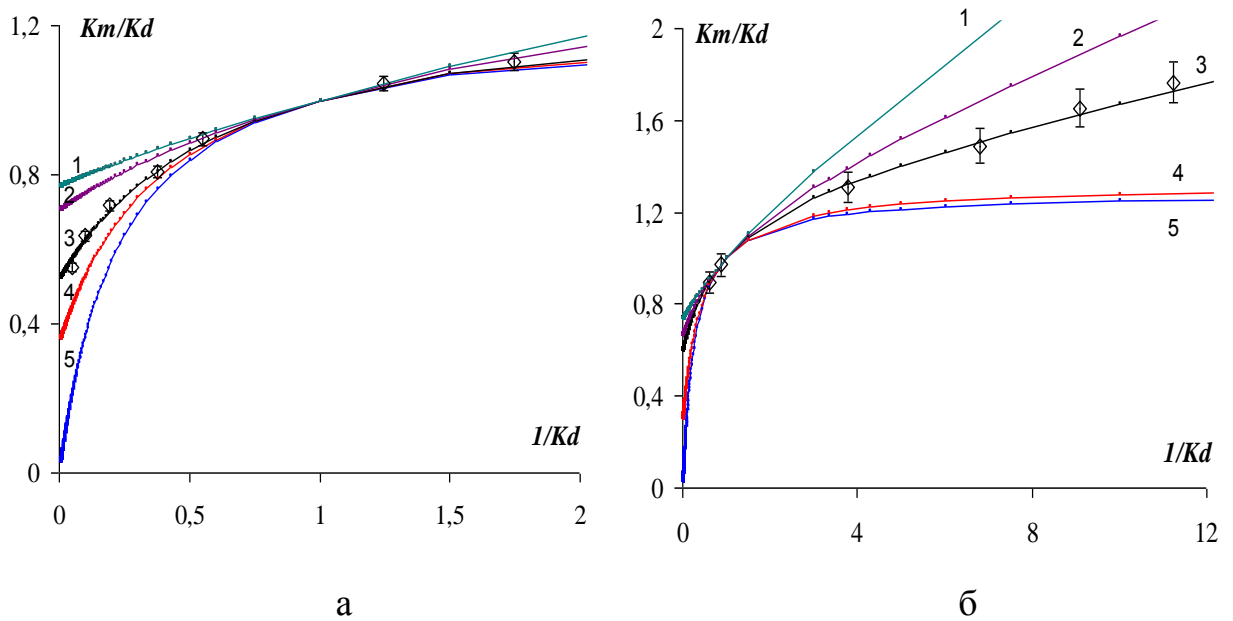


Рисунок 2.4 – Относительная электропроводность мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б), рассчитанная по уравнению (2.4) при различных значениях параметра  $\alpha$ : 1 – 0.999; 2 – 0.60; 3 – 0.32 (МК-40) и 0.48 (МФ-4СК); 4 – 0.2; 5 – 0.0001. МК-40:  $\kappa_{iso} = 0.602$  См/м,  $f_1 = 0.82$  и  $\alpha=0.32$ ; МФ-4СК:  $\kappa_{iso} = 1.23$  См/м,  $f_1 = 0.78$  и  $\alpha=0.48$

Как видно из рис. 2.4, теоретическая кривая 3, проходящая через экспериментальные точки, имеет наименьшее среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных, то есть ей отвечает единственное достоверное сочетание структурных параметров  $f_1$ ,  $f_2$  и  $\alpha$ , присущее данному образцу мембраны с характерным для него расположением проводящих фаз, сформированным на стадии ее изготовления. Найденные параметры  $f_1$ ,  $f_2$  и  $\alpha$  составляют соответственно 0.80, 0.20 и 0.32 для мембраны МК-40 и 0.78, 0.22 и 0.48 для МФ-4СК.

С целью выявления влияния значений параметра  $\alpha$  на концентрационную зависимость электропроводности мембраны, были рассчитаны кривые 1, 2, 4 и 5, используя найденные значения  $f_1$ ,  $f_2$  и варьируя  $\alpha$  в интервале от 0 до 1. Данные, представленные на рис. 2.4, подтверждают сильное влияние параметра  $\alpha$  на концентрационную зависимость электропроводности мембраны. Из рисунка видно, что это влияние проявляется как в разбавленных, так и в концентрированных растворах в достаточно широком диапазоне концентраций по обе стороны от точки изоэлектропроводности ( $C_{iso}$ ). По мере приближения к  $C_{iso}$  влияние параметра  $\alpha$  на концентрационную зависимость электропроводности мембраны уменьшается и в точке изоэлектропроводности практически исчезает: все теоретические кривые, рассчитанные при различных значениях  $\alpha$ , сливаются в одну. Наблюдаемое отсутствие влияния параметра  $\alpha$  на вид концентрационной зависимости электропроводности мембраны обусловлено тем, что в точке изоэлектропроводности трехпроводная модель перестает чувствовать взаимное расположение фаз, имеющих равную проводимость.

Таким образом, расширенная трехпроводная модель чувствительна к параметру  $\alpha$  в широкой области концентрации раствора. Следовательно, эту модель можно использовать в качестве упрощенного метода параметризации, позволяющего определять значения структурных параметров на основе единственной концентрационной зависимости – электропроводности мембраны.

Для оценки диапазона концентраций равновесного раствора, в котором возможно описание удельной электропроводности в рамках расширенной трехпроводной модели рассчитали значения модельных параметров с использованием значений электропроводности мембраны МК-40 для различных диапазонов концентраций. Для этого при расчете модельных параметров использовали различные участки концентрационной зависимости электропроводности мембраны МК-40, представленной на рис. 2.3. Как видно из рис. 2.5, объемная доля гелевой фазы  $f_1$  практически не зависит от диапазона концентраций, выбранного для расчета, и близка к результатам ее оценки в рамках двухфазной микрогетерогенной модели [20, 218]. В то же время значения остальных параметров существенно отличаются в разбавленных и умеренно концентрированных. Как можно видеть из рисунка в диапазоне концентраций 0.02 – 1.5 М модельные параметры имеют примерно постоянные значения.

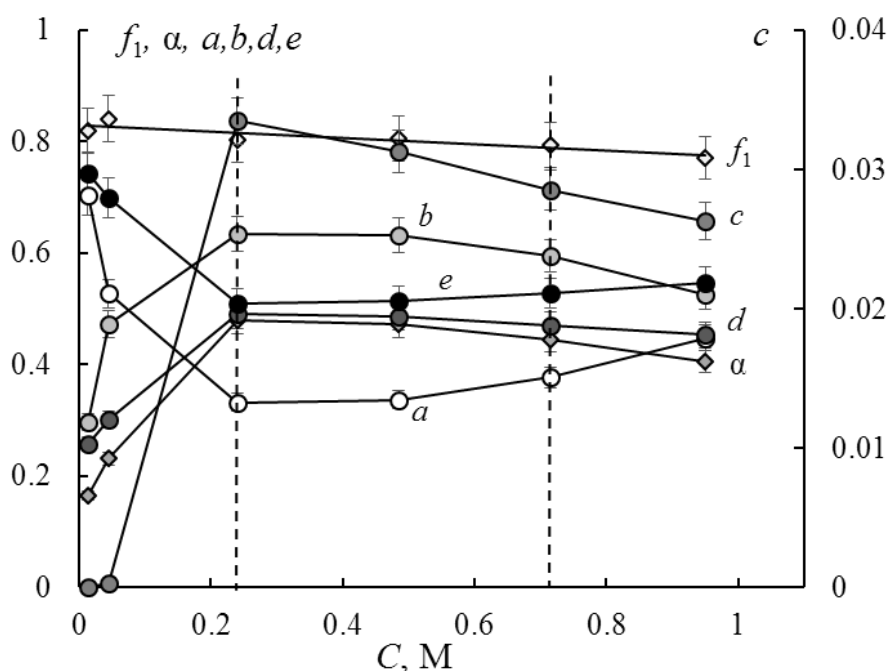


Рисунок 2.5 – Значения параметров расширенной трехпроводной модели, рассчитанные в различном диапазоне концентраций растворов NaCl концентрационной зависимости электропроводности мембраны МК-40, указанных по оси абсцисс

Значения модельных параметров, рассчитанные для диапазона концентраций 0.03 – 1 М NaCl, были использованы для расчета удельной электропроводности мембраны в широком диапазоне концентраций равновесного раствора хлорида натрия 0.0025 – 3.5 М по уравнениям (2.4) – (2.12), результаты которого представлены на рис. 2.6 пунктирной кривой 2. Точками и сплошной линией (кривая 1) на этом же рисунке изображены экспериментальные данные. Как видно из рисунка, концентрационная зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 имеет экстремальный вид и при концентрации раствора более 2 М снижается.

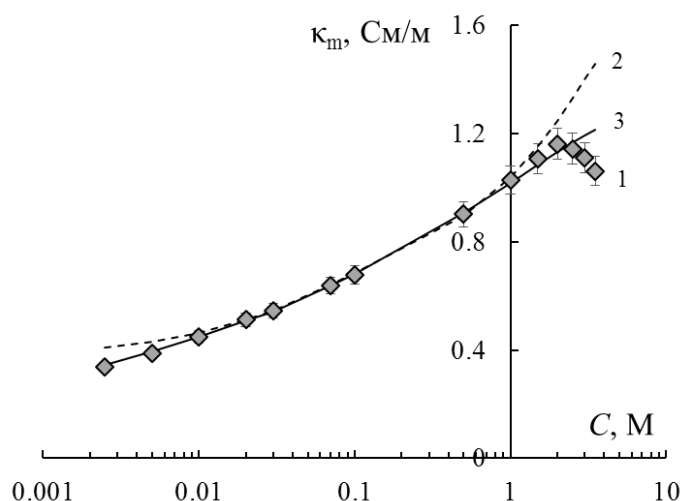


Рисунок 2.6 – Экспериментальная (1) и рассчитанные в рамках расширенной трехпроводной (2) и двухфазной микрогетерогенной (3) моделей концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах NaCl

Удовлетворительное совпадение между экспериментом и результатами расчета по уравнениям (2.4) – (2.12) наблюдается в диапазоне концентраций  $0.01 \leq C \leq 1.5$  М, что для мембраны МК-40 соответствует  $0.7 \kappa_{iso} < \kappa_m < 1.8 \kappa_{iso}$ . Отклонение расчётных значений от экспериментальных в очень разбавленных растворах, вероятно, обусловлено их высоким сопротивлением по сравнению с гелевой фазой, что приводит к существенному снижению переноса по раствору и согласуется с результатами оценки величины параметра  $s$  в разбавленных растворах, представленными на рис. 2.5. Отклонение в области концентрированных растворов обусловлено невыполнением допущения о

постоянстве свойств геля. На этом же рисунке для сравнения представлены результаты расчета в рамках двухфазной микрогетерогенной модели по уравнению (1.11) при  $\alpha \rightarrow 0$  (сплошная кривая 2), которые хорошо описывают экспериментальную зависимость во всем диапазоне симбатного изменения электропроводности мембраны МК-40 с ростом концентрации, включая разбавленные и концентрированные растворы.

Верификация упрощенного метода параметризации была выполнена путем сравнения значений структурных параметров  $f_1$ ,  $f_2$  и  $\alpha$ , найденных с помощью расширенной трехпроводной модели в диапазоне концентраций равновесного раствора электролита 0.05 – 1 М, и по микрогетерогенной модели на основании двух концентрационных зависимостей: электропроводности и диффузионной проницаемости. Найденные значения структурных параметров приведены в таблице 2.1. Как видно из таблицы, величина параметра  $f_1$ , которая определяется в рамках различных модельных подходов из одной и той же концентрационной зависимости электропроводности мембраны, практически не зависит от способа ее нахождения. Различия в значениях  $f_1$ , найденных из тангенса угла наклона билигарифмической зависимости электропроводности мембраны от электропроводности раствора и методом наименьшего среднеквадратичного отклонения теоретически рассчитанной кривой от экспериментальных точек, не превышают 5%. Наблюдаемые различия в значениях параметра  $\alpha$ , достигающие в некоторых случаях 30%, могут быть связаны с тем, что эксперименты по изучению проводящих и диффузионных характеристик обычно проводятся на различных образцах, вырезанных из одного куска мембраны, внутренняя структура которых не идентична.

Таким образом, удовлетворительное совпадение значений параметров  $f_1$  и  $\alpha$ , рассчитанных двумя различными методами, подтверждает возможность использования расширенной трехпроводной модели в качестве упрощенного метода параметризации, позволяющего с наименьшими затратами получить полный объем информации о внутреннем строении ионообменных мембран.



Таблица 2.1 – Структурные параметры мембран в Na<sup>+</sup>-форме, найденные на основе микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей

Мембрана	$f_1$		$\alpha$	
	Расширенная трехпроводная модель	Микрогетерогенная модель	Расширенная трехпроводная модель	Микрогетерогенная модель
МК-40	0.82	0.86	0.40	0.39
МА-40	0.89	0.89	0.36	0.36
МА-41	0.89	0.89	0.52	0.49
МФ-4СК, $n = 36,5 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.78	0.78	0.48	0.40
Нафион-425	0.95	0.95	0.41	0.54
МФ-4СК, $n = 9,4 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.90	0.89	0.32	0.25
МФ-4СК, $n = 10,1 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.91	0.91	0.52	0.37
МФ-4СК <sub>арм</sub> , $n = 11,1 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.94	0.92	0.31	0.25
МФ-4СК <sub>арм</sub> , $n = 7,8 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.98	0.98	0.43	0.53
МФ-4СК 101 <sub>арм</sub> , $n = 9,8 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.99	0.99	0.91	0.89
МФ-4СК, $n = 5,08 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.90	0.89	0.32	0.25
МФ-4СК, $n = 11,0 \frac{\text{моль}H_2O}{\text{моль\_фикс.гр.}}$	0.91	0.87	0.09	0.06
AR 204-SZRA-412 [267]	0.86	0.90	0.53	0.44
CR 67-HMR-412 [267]	0.90	0.90	0.44	0.45
CL-25T [267]	0.88	0.87	0.14	0.13
МА-41 [279]	0.82	0.82	0.32	0.31
МА-41Л [279]	0.83	0.82	0.38	0.25

Геометрические параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$ , характеризующие пути протекания тока через структурные фрагменты набухшего полимера, дополняют информацию о его внутренней структуре. Параметры, представленные на рис. 2.7, были рассчитаны с помощью расширенной трехпроводной модели на основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности гетерогенной МК-40 и гомогенной МФ-4СК мембран.

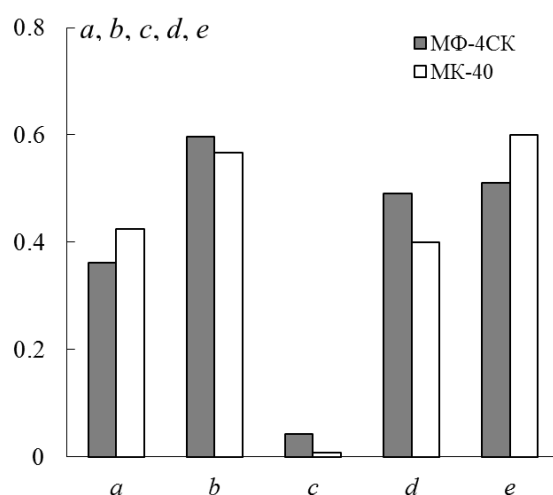


Рисунок 2.7 – Геометрические параметры трехпроводной модели

Как видно из рисунка, основная доля тока в исследованных мембранах, приблизительно 60%, переносится по каналу чистого геля  $b$ , обладающего униполярной проводимостью, и практически не зависит от природы полимерной матрицы, степени микрогетерогенности материала и величины его удельной влагоемкости. Остальной ток протекает через два параллельные канала, частично ( $a$ ) или полностью ( $c$ ) заполненные равновесным раствором. В сшитой гетерогенной мембране МК-40 доля тока, протекающего через канал  $c$ , почти на два порядка меньше доли тока, протекающего через канал с последовательным соединением фаз геля и раствора ( $a$ ). Полученный результат подтверждает ранее высказанное предположение о том, что в гетерогенных мембранах преобладает хаотичное расположение проводящих фаз, характерное для канала  $a$ . В то же время наличие в исследованном образце мембраны МФ-4СК канала  $c$ , величина которого лишь на порядок меньше

величины канала  $a$ , свидетельствует об увеличении расстояния между цепями перфторированной матрицы, происходящем при обработке перфторированного полимера этиленгликолем с целью получения мембран МФ-4СК с высокой влагоемкостью. В результате расклинивающего действия молекул этиленгликоля на несшитые фторуглеродные цепи полимера в исследованном образце мембраны МФ-4СК происходит формирование сквозного канала раствора  $c$ , величина которого значительно превышает величину аналогичного канала в мембране МК-40 (рис. 2.7). Об этом также свидетельствует и более высокое значение параметра  $\alpha$ .

Необходимо отметить, что рост расстояния между цепями перфторированной матрицы в водно-органических растворителях подтвержден экспериментальными данными, полученными методом малоуглового рентгеновского рассеяния на примере мембраны Нафион-117 в водных растворах метанола [102], а также наблюдался ранее при изучении транспортных свойств перфторированных мембран после их обработки апротонными растворителями [191].

## **2.2 Оценка селективности ионообменных мембран в рамках расширенной трехпроводной модели**

Расширенная трехпроводная модель открывает возможность на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности рассчитать истинные числа переноса противоионов ( $\bar{t}_+$ ) через мембрану, экспериментальное определение которых связано со значительными методическими трудностями и невозможно в умеренно и высоко концентрированных растворах [222]. В рамках данного подхода, снижение селективности мембраны обусловлено главным образом переносом по каналу раствора и истинные числа переноса противоионов можно рассчитать по формуле (2.7). Однако вопрос о возможности и границах применимости данной формулы к оценке селективности ионообменных мембран до сих пор

оставался открытым. В настоящей работе экспериментальная проверка была проведена путем сопоставления чисел переноса ионов  $\text{Na}^+$  в гомогенной мембране МФ-4СК (36.5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{SO}_3^-$ ) с заведомо большой гидратной емкостью и низкой селективностью и гетерогенной мембраны МК-40, рассчитанных по уравнению (2.7) в диапазоне концентрации равновесных растворов  $\text{NaCl}$  0.1 – 2 М, с числами переноса, найденными двумя известными из литературы независимыми методами: по уравнению Скачарда [256] и с использованием феноменологических электродиффузионных коэффициентов [270]. При расчете в рамках расширенной трехпроводной модели были использованы приведенные на рис. 2.7 значения долей тока, протекающего через канал с. Рассчитанные значения истинных чисел переноса противоионов ( $\bar{t}_+$ ) в исследованных мембранах представлены на рис. 2.8. На рисунке также приведены значения чисел переноса противоионов, рассчитанные авторами [256] на основе потенциометрических (кажущихся) чисел переноса противоионов ( $t_{+\text{app}}$ ) и чисел переноса воды ( $t_w$ , моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ ) по уравнению Скачарда:

$$\bar{t}_+ = t_{+\text{app}} + m_{\pm} M_w t_w, \quad (2.14)$$

где  $m_{\pm}$  – средняя моляльность раствора, моль/кг;  $M_w$  – молярная масса воды.

Концентрационная зависимость чисел переноса ионов натрия в мембране МК-40 дополнительно была рассчитана по формуле [270]:

$$\bar{t}_+ = \frac{L_+^*(c)}{L_+^*(c) + L_-^*(c)}, \quad (2.15)$$

где  $L_+^*$  и  $L_-^*$  – феноменологические электродиффузионные коэффициенты противо- и коиона, определяемые на основе концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны согласно выражениям

$$L_+^*(C) = \frac{\kappa_m^*(C)}{2F^2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{2P_m^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^*(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (2.16)$$

$$L_{-}(C) = \frac{\kappa_m^*(C)}{2F^2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{2P_m^*(C)CF^2}{RT\kappa_m^*(C)\pi_{\pm}}} \right], \quad (2.17)$$

где  $\kappa_m^*$  – электропроводность ионообменного материала, измеренная на постоянном токе;  $\pi_{\pm}$  – поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора:

$$\pi_{\pm} = 1 + \frac{d \lg \gamma_{\pm}}{dC}. \quad (2.18)$$

Поскольку в уравнения (2.16) и (2.17) входит электропроводность мембраны на постоянном токе, ее величина была рассчитана на основе экспериментально полученной зависимости электропроводности мембраны, измеренной на переменном токе, по уравнению, полученному ранее в работе [305]:

$$\kappa_m^* = \kappa_m t_+^{(1-f_1)}, \quad (2.19)$$

где  $t_+$  – числа переноса противоионов в растворе. Числа переноса противоионов в мембране, рассчитанные тремя независимыми методами, представлены на рис. 2.8.

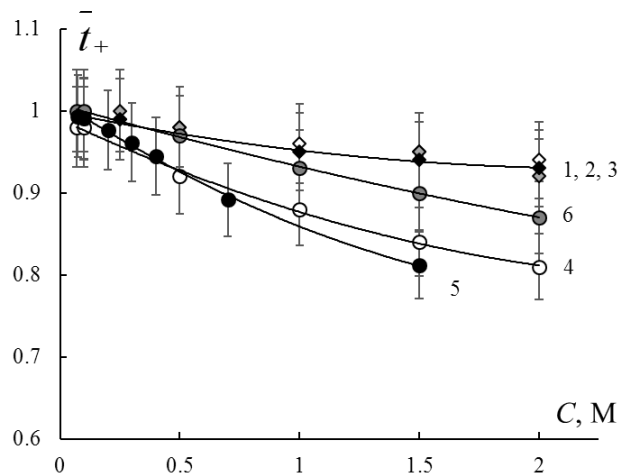


Рисунок 2.8 – Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов через мембраны МК-40 (кривые 1-3) и МФ-4СК (кривые 4-6) в растворе NaCl. 1, 4 – подход расширенной трехпроводной модели, 2, 5 – с использованием электродиффузионных коэффициентов, 3, 6 – по уравнению Скачарда

Предлагаемый в настоящей работе подход к параметризации ионообменных мембран открывает возможность теоретической оценки и

числа переноса воды. Для этого из концентрационной зависимости электропроводности мембраны с помощью расширенной трехпроводной модели рассчитывают истинные числа переноса противоионов ( $\bar{t}_{+app}$ ), которые в дальнейшем используют для вычисления чисел переноса воды ( $t_w$ ) по уравнению (2.14). Необходимые для вычисления  $t_w$  кажущиеся числа переноса противоионов ( $t_{+app}$ ) берут из каталогов ионообменных материалов. Так для мембраны МК-40  $\bar{t}_+ = 0.99$  (рис. 2.8) и  $t_{+app} = 0.98$  [233]. Рассчитанное на их основе число переноса воды составляет 7.1 моль  $H_2O/F$ . Найденное в независимом эксперименте число переноса воды для этой мембраны в 0.1 М растворе NaCl равно 6.54 моль  $H_2O/F$ . Удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной величин свидетельствует о возможности приблизительной оценки электроосмотической проницаемости мембран в рамках расширенной трехпроводной модели с использованием единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности.

Выполненная верификация расширенной трехпроводной модели показала, что предлагаемый модельный подход позволяет найти из зависимости электропроводности мембраны от концентрации раствора единственное достоверное сочетание структурных параметров, характеризующих объемные доли проводящих фаз и их ориентацию по отношению к протекающему электрическому току. Данный подход позволяет также определить геометрические параметры модели, характеризующие пути протекания тока через структурные фрагменты набухшей мембраны, рассчитать числа переноса противоионов и приблизительно оценить числа переноса воды. Таким образом, расширенную трехпроводную модель можно использовать в качестве упрощенного метода характеристики мембранных материалов, позволяющего с наименьшими затратами из единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить полный набор параметров, необходимых для оценки ее структурной неоднородности и расчета основных электротранспортных свойств.

## **2.3 Влияние инертных компонентов на формирование транспортных каналов в ионообменных мембранах**

Информация о транспортно-структурных параметрах мембран важна не только для их характеристики, прогнозирования свойств в различных процессах или после модифицирования, диагностики после эксплуатации или различных воздействий, но и для направленного синтеза [145, 200, 220]. Особый интерес представляет влияние различных компонентов, например, инертного связующего и армирующей сетки, на их структурные и транспортные характеристики, которое можно оценить на основании анализа модельных параметров.

В набухшей полимерной композиции можно выделить полярные и неполярные фрагменты. Полярные фрагменты представляет собой компоненты полимерного материала, содержащие гидратированные заряженные частицы – гель и равновесный раствор электролита. В состав неполярных фрагментов входят инертные компоненты, придающие ионообменным материалам механическую прочность: полиэтилен, капроновая, лавсановая или тефлоновая армирующая ткань, присутствие которых существенно влияет на структуру и электротранспортные свойства мембраны. Авторы [193] попытались выявить влияние инертных компонентов на результирующую проводимость ионообменной мембраны с помощью двухфазной модели проводимости. Было установлено, что изменение содержания полиэтилена в гетерогенных мембранах МК-40 не вызывало значительной структурной перестройки: соотношение объемных долей геля и межгеля было практически постоянным, но проводимость гелевой фазы постепенно уменьшалась с ростом объемной доли инертного связующего. Аналогичные результаты были получены при варьировании содержания дивинилбензола, который является сшивающим агентом в полистирольной матрице ионообменной смолы КУ-2 [246]. В настоящей работе изучено влияние инертных компонентов на структурную организацию и механизм

переноса тока в гомогенных и гетерогенных ионообменных мембранах на основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели.

В качестве объектов исследования были использованы сульфокатионит КУ-2 (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола), промышленная гетерогенная мембрана МК-40, полученная на его основе, а также гомогенные сульфокатионитовые мембраны типа МФ-4СК и Нафион, выпускаемые ОАО «Пластполимер» (Россия) и фирмой Du Pont de Nemour (США), соответственно. Комплект гетерогенных мембран МК-40 включал экспериментальные образцы с различным содержанием полиэтилена в диапазоне 35 – 55 об.%, изготовленные двумя способами: вальцеванием и вальцеванием с дополнительным прессованием. Перфторированные мембраны представляли собой сополимер перфторвинилового эфира и тетрафторэтилена. Набор перфторированных мембран МФ-4СК, представленный в таблице 2.2, включал образцы партий 1 и 2 с различной эквивалентной массой (EW), равной 1100 и 1200  $\Gamma_{\text{dry}}/\text{моль} \text{-SO}_3^-$ . Армированные мембраны, отмеченные звездочкой (\*), имели редкое (образец МФ-4СК-1\*) и плотное (образцы МФ-4СК-1\*\*, МФ-4СК-2\*\*) плетение нитей. По своим физико-химическим характеристикам образец МФ-4СК-1 близок к Нафион-117, а МФ-4СК-2\*\* к Нафион-425. Представленный набор мембран позволяет оценить влияние инертных наполнителей на физико-химические и электротранспортные характеристики и модельные параметры образцов. Физико-химические характеристики данных образцов представлены в таблице 2.2.

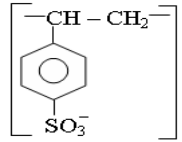
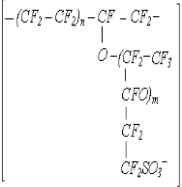
Электропроводность ионообменной смолы (рис. 2.9) определяли методом центрифугирования [208] и рассчитывали согласно выражению:

$$\bar{\kappa} = K_{\text{cell}} / R_c, \quad (2.20)$$

где  $K_{\text{cell}}$  – константа ячейки,  $\text{м}^{-1}$ ;  $R_c$  – сопротивление ячейки со смолой после ее центрифугирования, Ом.



Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики ионообменных материалов

Ионообменный материал	Структурное звено	$Q$ , $\frac{\text{mmol}}{\text{g}_{\text{sw}}}$	$W_{\text{sw}}$ , % 0.1 М NaCl	$EW$ , $\frac{z_{\text{dry}}}{\text{моль-SO}_3^-}$	$n$ , $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{моль-SO}_3^-}$	Армирующая ткань	Плотность плетения ткани, $\frac{\text{нитей}}{\text{см}}$
КУ-2		3.54	52.2	-	8.2	-	-
МК-40		1.35	35.2	-	14.5	нейлон 6	-
Нафион – 117		0.8	15.5	1100	11	-	-
Нафион – 425		0.7	15.8	1200	12.9	тефлон	17
МФ-4СК – 1		0.8	15.8	1100	11.2	-	-
МФ-4СК – 1*		0.8	15.6	1100	11.1	полифен	10
МФ-4СК – 1**		0.8	11	1100	7.8	полифен	16
МФ-4СК – 2		0.7	13.7	1200	11.4	-	-
МФ-4СК – 2**		0.7	12.5	1200	9.9	полифен	17

Для нахождения  $K_{\text{cell}}$  предварительно с помощью U-образной ячейки определяли изоэлектропроводную концентрацию раствора ( $C_{\text{iso}}$ ), при которой электропроводность смолы ( $\bar{\kappa}$ ), ее гелевой фазы ( $\kappa_{\text{iso}}$ ) и раствора ( $\kappa_{\text{sol}}$ ) одинаковы. Точку изоэлектропроводности ( $C_{\text{iso}}$ ) находили графически, как точку пересечения концентрационных зависимостей проводимости ( $1/R$ ) смолы и раствора (рис. 2.10).

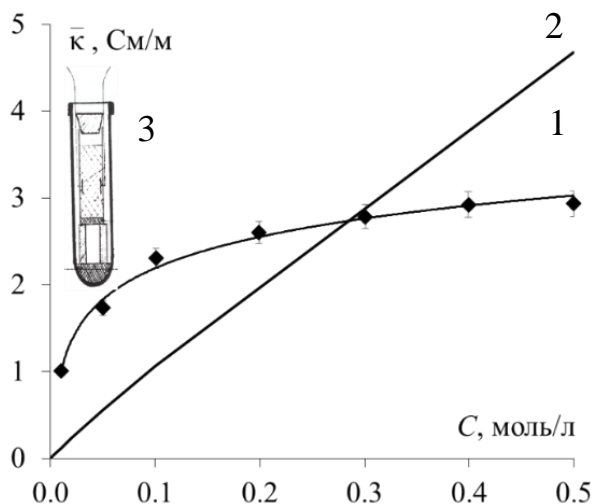


Рисунок 2.9 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности ионообменной смолы КУ-2 (1) и равновесного раствора (2), 3 – схема ячейки для измерения электропроводности ионообменной смолы методом центрифугирования

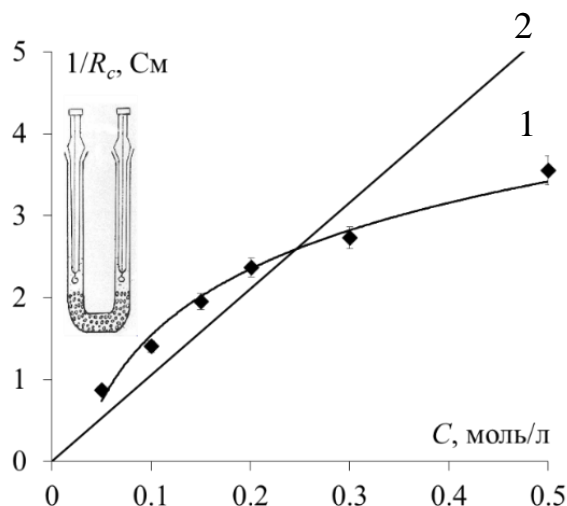


Рисунок 2.10 – Определение точки изопроводности ионообменной смолы: 1 – проводимость U-образной трубки, заполненной раствором NaCl, 2 – проводимость U-образной трубки, заполненной смолой КУ-2 и раствором NaCl

### 2.3.1 Роль инертного связующего в механизме протекания тока в гетерогенной мембране МК-40

Гетерогенные мембраны содержат два инертных компонента: армирующую ткань из нейлона для повышения механической прочности и инертное связующее – полиэтилен – в качестве пластификатора. Изменение объемной доли полиэтилена позволяет изменять соотношение объемных долей фаз геля и межгелевого раствора. Концентрационные зависимости электропроводности смолы КУ-2 и промышленной мембраны МК-40, изготовленной на ее основе (массовая доля полиэтилена составляет 40%), представлены на рис. 2.11 в относительных координатах  $K_m - K_d$  и  $K_m/K_d - 1/K_d$  в виде точек.

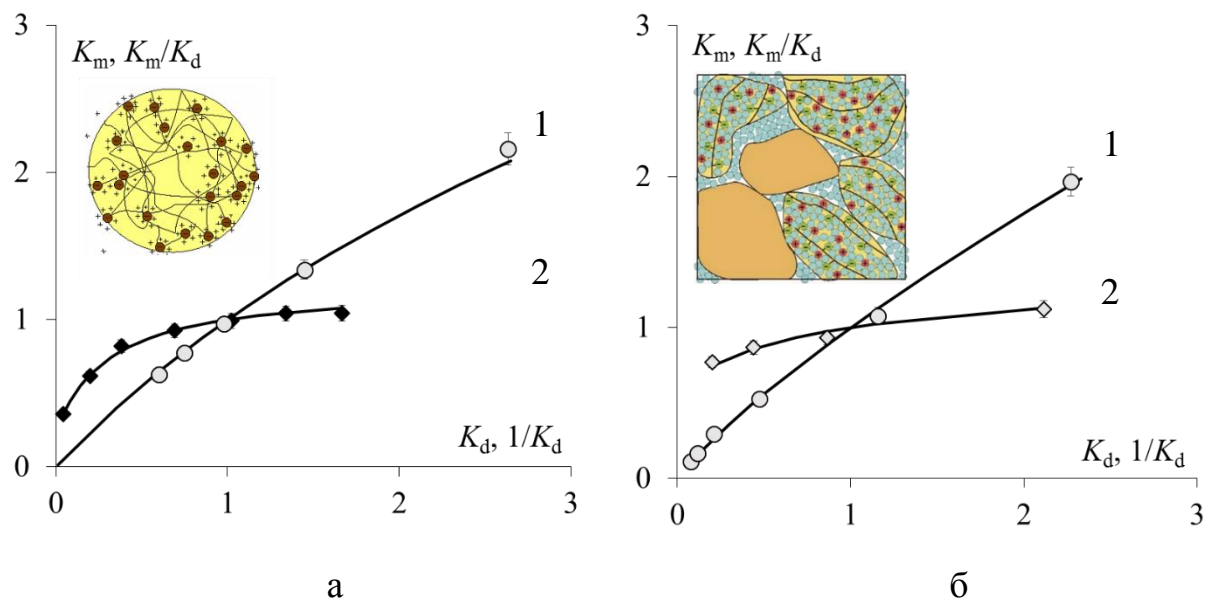


Рисунок 2.11 – Относительная электропроводность ионообменной смолы КУ-2 (а) и мембраны МК-40 (б) в растворе NaCl, представленные в координатах: 1 –  $K_m - K_d$ , 2 –  $K_m/K_d - 1/K_d$

На этом же рисунке в виде линий изображены кривые, рассчитанные по уравнению (2.4) с использованием модельных параметров, полученных в результате обработки экспериментальных данных в рамках расширенной трехпроводной модели. На рис. 2.11 также указаны значения  $f_1$  и  $\alpha$ . Анализ приведенных значений параметров показывает, что, несмотря на значительное различие в величинах удельной влагоемкости (таблица 2.2), соотношение

объемных долей гелевой фазы и фазы межгелевого раствора в смоле и мембране практически одинаковые: параметр  $f_1$  равен 0.83 и 0.82 соответственно. Причиной этого является введение в состав мембраны инертного компонента – полиэтилена, который, как и для гомогенных мембран, включается в фазу геля. Таким образом, увеличение удельного влагосодержания мембраны компенсируется введением инертного компонента, и соотношение объемов геля и раствора в фазе мембраны остается неизменным.

В то же время значение параметра  $\alpha$ , характеризующего взаимное расположение выше указанных фаз увеличивается от 0.14 до 0.39 при переходе от смолы КУ-2 к мембране МК-40. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в исходной ионообменной смоле расположение фаз геля и межгелевого раствора хаотичное, а в процессе изготовления гетерогенной мембраны, представляющей композицию, состоящую из смеси порошков ионообменной смолы и полиэтилена и армирующей капроновой ткани, формируется структура с преобладанием параллельного расположения проводящих фаз.

На рис. 2.12 геометрические параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  изображены в виде двумерных изображений долей тока, проходящего через структурные фрагменты смолы КУ-2 и мембраны МК-40 в растворе NaCl. Как видно из рисунков, присутствие в гетерогенной мембране инертных компонентов в виде полиэтилена и армирующей ткани приводит к реорганизации проводящих каналов, сопровождаемой существенным уменьшением величины смешанного канала ( $a$ ), увеличением доли тока, протекающего по гелю ( $b$ ) и формированием канала с проводимостью по внутреннему раствору ( $c$ ), который отсутствует в исходной смоле. Наличие в гетерогенных мембранах МК-40 канала проводимости по раствору согласуется с более высокой удельной влагоемкостью мембраны по сравнению со смолой и связано с наличием в их структуре макропор [14, 300], что подтверждается

экспериментальными данными, полученными методом контактной эталонной порометрии.

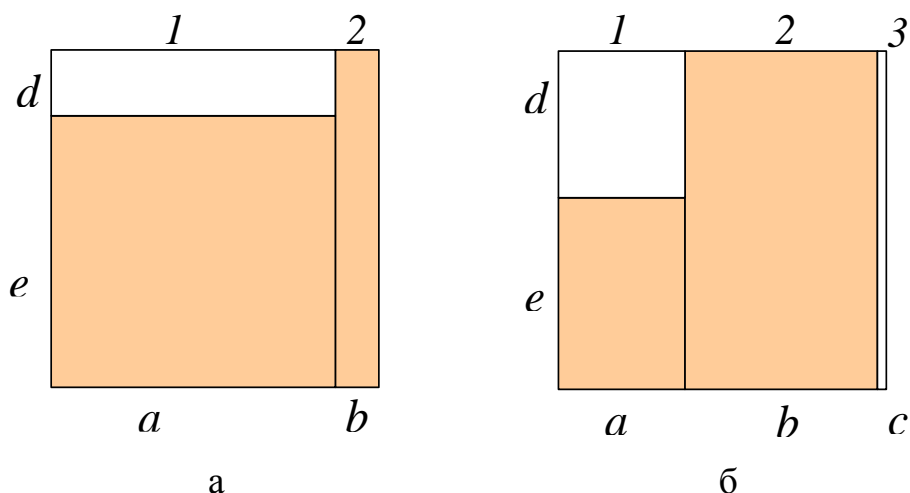


Рисунок 2.12 – Двумерные изображения долей тока, протекающих через структурные элементы ионообменной смолы КУ-2 (а) и мембраны МК-40 (б) в растворе NaCl

Исходя из сказанного выше, можно предположить, что изменение доли инертного компонента в объеме гетерогенной мембраны должно влиять на соотношение долей геля и межгелевого раствора. Данные по электропроводности экспериментальных образцов гетерогенных мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена в сухой мембране, полученные ранее в работе [193], представлены на рис. 2.13. Как видно из рисунка, электропроводность как вальцованных, так и прессованных мембран закономерно снижается с увеличением количества инертного компонента. Полученные значения модельных параметров расширенной трехпроводной модели представлены на рис. 2.14 в зависимости от объемной доли инертного компонента ( $\varphi_{in}$ ) в набухшем образце. Видно, что вне зависимости от метода изготовления мембран, в пределах погрешности 5% значения модельных параметров как для вальцованных мембран, так и для мембран, которые подвергались дополнительному прессованию, совпадают. То есть дополнительная операция приводит к общему уменьшению толщины образцов, но не оказывает влияния на соотношение объемных долей проводящих компонентов и их взаимную ориентацию внутри мембраны.

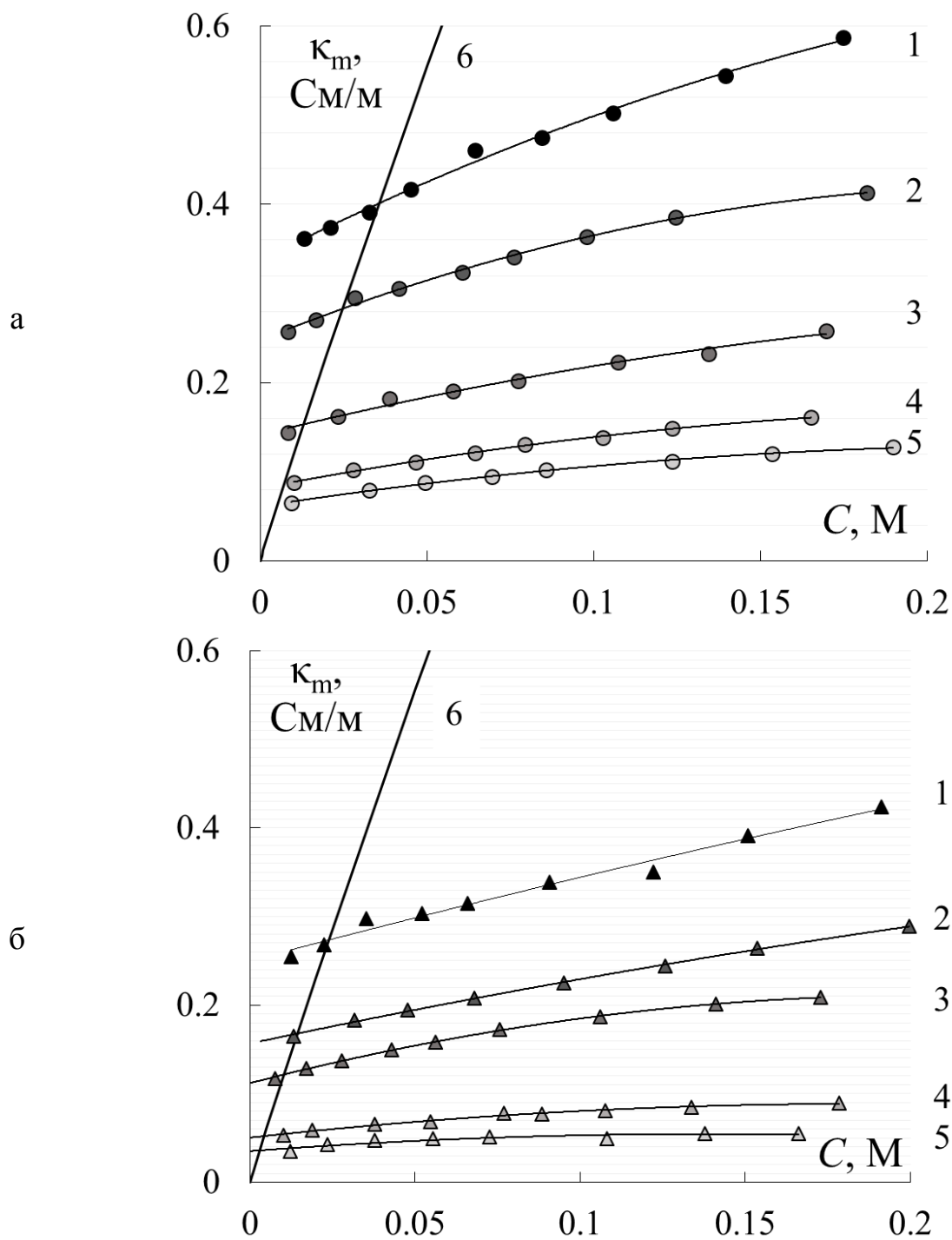


Рисунок 2.13 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена, полученные методом вальцевания (а) и прессования (б): 1 – 35%, 2 – 40%, 3 – 45%, 4 – 50%, 5 – 55%, 6 – раствор NaCl

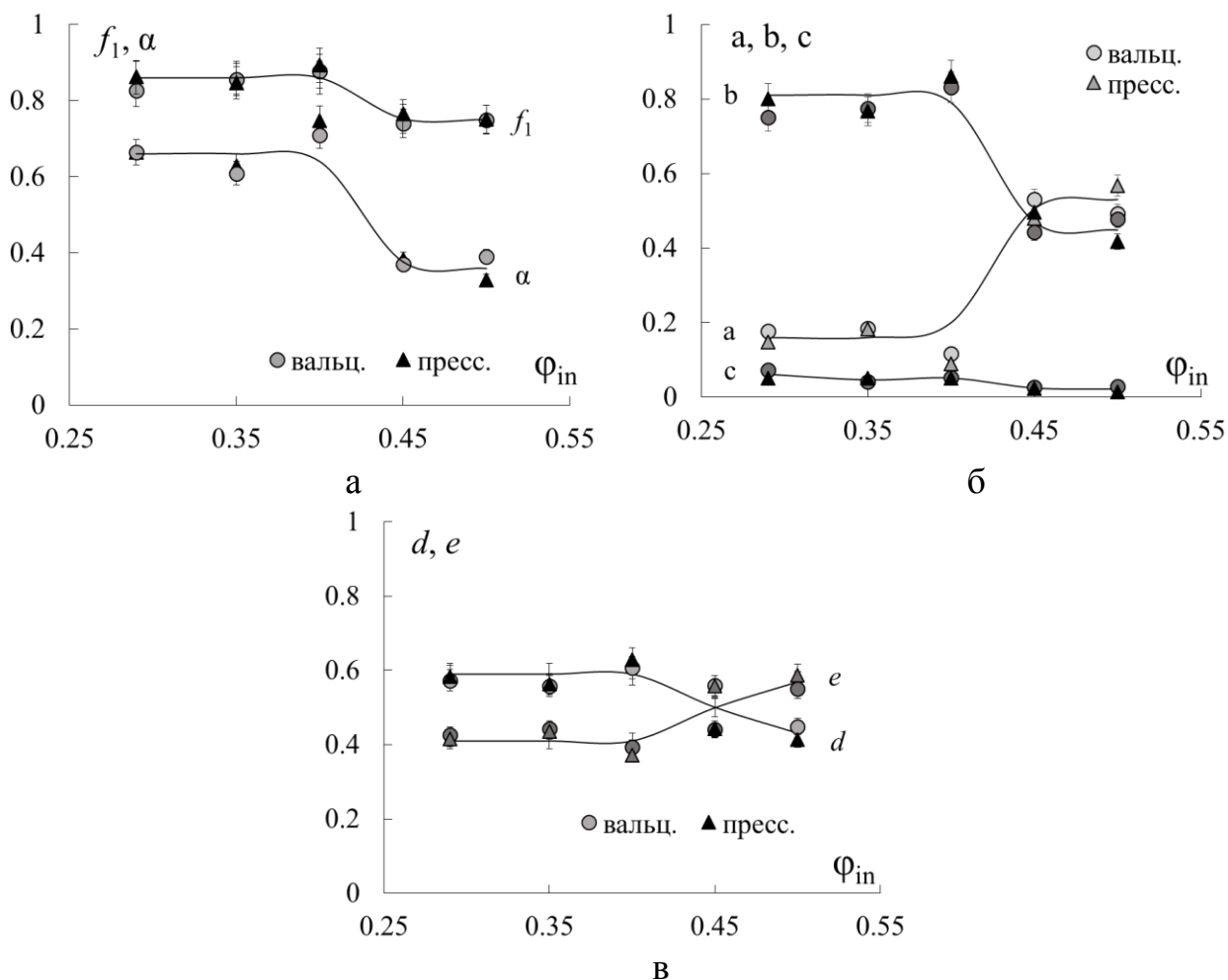


Рисунок 2.14 – Зависимости структурных (а) и геометрических (б, в) параметров гетерогенной мембраны МК-40 от содержания в ней полиэтилена

Объемная доля гелевой фазы при значениях объемной доли полиэтилена менее 0.4 сохраняет постоянное значение, равное в среднем 0.86, что близко к значению параметра  $f_1$  для ионообменной смолы. В указанном диапазоне объемной доли инертного компонента значения других модельных параметров также не изменяются. При достижении значения «пороговой» объемной доли инертного компонента, равной 0.45, происходит резкое изменение структуры мембран, что сказывается на значениях модельных параметров. Так, наблюдается увеличение объемной доли межгелевой фазы в структуре мембраны. Это приводит к снижению долей переноса тока по каналу геля  $b$  и увеличению смешанного канала  $a$ . Также происходит перераспределение долей тока в смешанном канале (параметры  $d$  и  $e$ ) в пользу переноса по раствору. Вероятно, при достижении «порогового» значения

объемной доли инертного компонента наблюдается значительное возрастание количества микропор в структуре мембраны. Одновременно наблюдается снижение примерно в 2 раза геометрического параметра  $\alpha$ , что указывает на увеличение хаотичности во взаимной ориентации проводящих фаз. Это сказывается на уменьшении канала переноса по раствору  $c$ .

Результаты оценки чисел переноса противоионов через данные серии мембран приведены на рис. 2.15. Как видно из рисунка, увеличение объемной доли инертного компонента приводит к закономерному снижению селективности мембран. Таким образом, для практического применения необходимо выбрать материал, обладающий достаточно высокой селективностью и электропроводностью и содержащий количество инертного связующего, необходимое для обеспечения механической прочности.

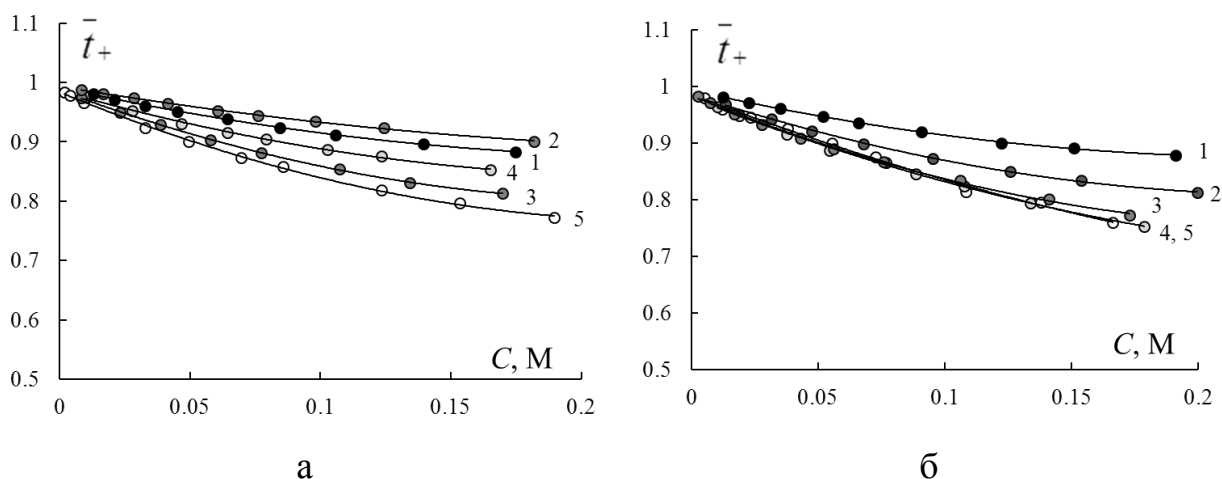


Рисунок 2.15 – Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в вальцованных (а) и прессованных (б) мембранах МК-40 с различным содержанием полиэтилена в растворах NaCl: 1 – 30, 2 – 35, 3 – 40, 4 – 45, 5 – 50

Промышленно производимые гетерогенные мембраны МК-40 содержат около 40% по массе полиэтилена в расчете на сухую мембрану, что соответствует 35% по объему в набухшей мембране. Необходимо отметить, что контролируемые характеристиками при изготовлении мембран являются прочность на разрыв, поверхностное сопротивление и число переноса противоионов, в то время как анализ результатов модельного описания



электропроводности указывает также на необходимость учета структурной организации мембран для оценки перспективности их применения в электромембранных процессах.

### 2.3.2 Влияние армирующей ткани на пути протекания тока в гомогенных перфторированных мембранах

Для повышения механической прочности гомогенных мембраны, их армируют тефлоновой тканью, что приводит к образованию гетерогенной полимерной композиции. Исследование влияния армирующей ткани на параметры расширенной трехпроводной модели было выполнено на примере армированных и неармированных гомогенных мембран МФ-4СК и Нафион, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 2.2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных мембран и раствора NaCl, использованные для расчета параметров  $f_1$ ,  $\alpha$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$ , представлены на рис. 2.16.

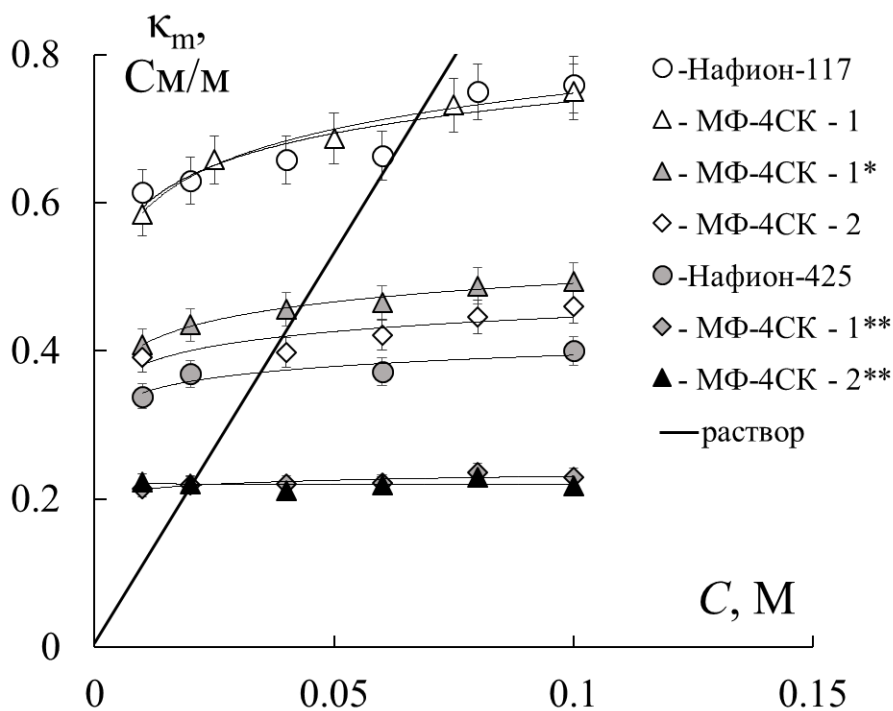


Рисунок 2.16 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности перфторированных мембран в растворах NaCl

Как видно из рис. 2.16, неармированные мембраны Нафион-117 и МФ-4СК с эквивалентным весом ( $1100 \text{ г}_{\text{dry}}/\text{моль} \cdot \text{SO}_3^-$ ) и близкими значениями удельной влагоемкости (соответственно  $11.0$  и  $11.2 \text{ моль} \text{H}_2\text{O}/\text{моль} \text{SO}_3^-$ ) имеют равные, в пределах ошибки эксперимента, значения электропроводности. Введение в выше указанную полимерную пленку МФ-4СК-1 армирующей сетки с редким плетением нитей приводит к снижению электропроводности образца МФ-4СК-1\* ( $n = 11.1 \text{ моль} \text{H}_2\text{O}/\text{моль} \text{SO}_3^-$ ). Увеличение частоты плетения нитей приводит к еще более сильному снижению электропроводности и в данной серии мембран образец МФ-4СК-1\*\* ( $n = 7.8 \text{ моль} \text{H}_2\text{O}/\text{моль} \text{SO}_3^-$ ) имеет самые низкие значения проводимости. Для мембран МФ-4СК-2,2\* и мембраны Нафион-425, изготовленных на основе полимера с эквивалентным весом  $1200 \text{ г}_{\text{dry}}/\text{моль} \cdot \text{SO}_3^-$ , имеет место аналогичное изменение электропроводности. Как видно из таблицы 2.2, введение армирующей ткани приводит к уменьшению удельной влагоемкости образцов, причем с увеличением частоты плетения нитей эти изменения более существенные. Введение армирующей сетки сдерживает набухание кластерной мембраны за счет появления жесткой структуры в объеме мембраны. Уменьшение удельной влагоемкости приводит к закономерному снижению электропроводности образцов мембран, что согласуется с литературными данными [20, 55, 157, 183]. Кроме того, по-видимому, происходит экранирование части рабочей поверхности мембраны армирующей сеткой.

Структурные параметры и физико-химические характеристики как исследованных в настоящей работе, так и представленных в литературе перфторированных мембран, приведены в таблице 2.3. Как видно из таблицы, снижение влагосодержания вызывает закономерное увеличение доли геля в фазе мембраны обусловленное группировкой фаз, поскольку инертные компоненты включаются в гелевую фазу.

Армированные перфторированные мембраны с низкой, менее 10 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{SO}_3^-$ , величиной удельной влагоемкости имеют близкое к 1 значение параметра  $f_1$ . Вероятно, практически вся вода набухания входит в состав гидратных комплексов фиксированный ион-противоион, а набухший полимер в рамках микрогетерогенной модели представляет систему, состоящую из одной гелевой проводящей фазы. Следует отметить, что сравнение объемных долей гелевой фазы и межгелевых промежутков армированных и неармированных мембран показывает, что наличие в гомогенной мембране армирующей сетки не приводит к образованию на стыке гидрофобных (армирующая ткань) и гидрофильных (кластеры) участков микроразмерных дефектов структуры, обнаруживаемых в гетерогенных мембранах [199]. Как следует из литературы [20, 157, 192], значения параметра  $\alpha$  как у гомогенных, так и у гетерогенных ионообменных мембран находятся в пределах от 0.1 до 0.5. Как видно из таблицы 2.3, практически для всех исследованных образцов параметр  $\alpha$  находится в указанном диапазоне.

Таблица 2.3 – Структурные параметры гомогенных перфторированных мембран МФ-4СК и Нафион в растворе NaCl

Мембрана	Структурные параметры		
	$f_1$	$f_2$	$\alpha$
Нафион-117	0.87	0.13	0.47
Нафион-425	0.95	0.05	0.41
МФ-4СК – 1	0.92	0.08	0.12
МФ-4СК – 1*	0.94	0.06	0.31
МФ-4СК – 1**	0.98	0.02	0.43
МФ-4СК – 2	0.93	0.07	0.50
МФ-4СК – 2**	0.99	0.01	0.64
МФ-4СК (n=36.5) [20]	0.78	0.22	0.48
МФ-4СК (n=8) [201]	0.93	0.07	0.26
МФ-4СК (n=5.1) [201]	0.96	0.04	0.34

Получить дополнительную информацию о структурной организации исследованных перфторированных мембран позволяет анализ геометрических параметров расширенной трехпроводной модели, характеризующих распределение тока по проводящим каналам в набухшем полимере. Значения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  для мембран МФ-4СК и Нафцион изображены в виде гистограмм на рис. 2.17.

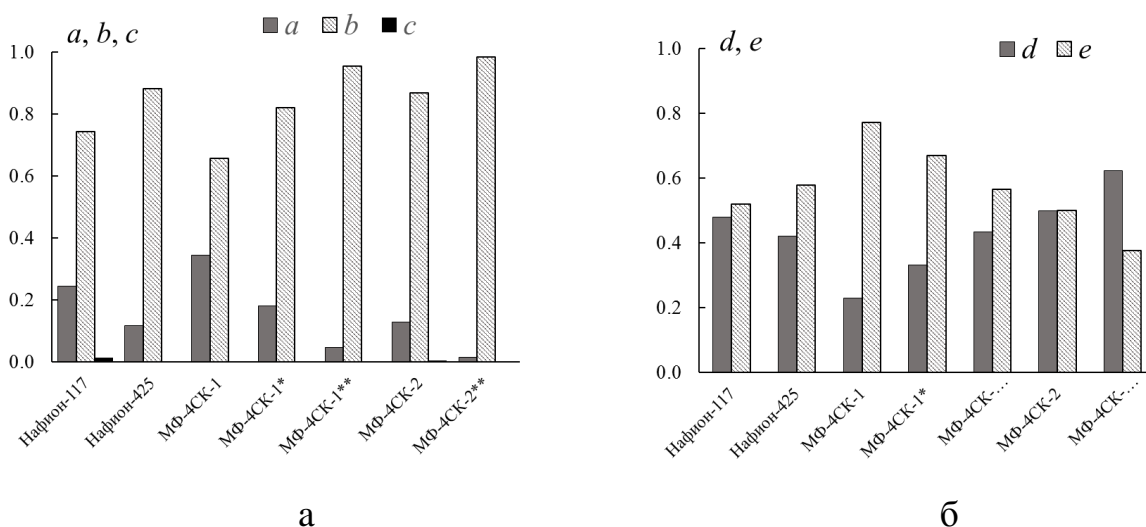


Рисунок 2.17 – Доли тока, протекающие через каналы  $a$ ,  $b$  и  $c$  (а) и соотношение долей геля и межгеля в смешанном канале (б) для перфторированных мембран Нафцион и МФ-4СК

Как видно из рисунка, все перфторированные мембраны представляют собой системы, в которых канал проводимости по раствору ( $c$ ), обладающему биполярной проводимостью, пренебрежимо мал (его величина изменяется от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$ ), а ток, в основном, переносится противоионами по каналу чистого геля ( $b$ ). Поскольку проводимость в канале  $c$  осуществляется посредством переноса противо- и коионов, величина канала  $c$  указывает на селективность мембраны. Механическое введение в полимер армирующей сетки приводит к перераспределению долей тока, проходящего через мембрану: вклад смешанного канала  $a$  в проводимость системы падает, а канала  $b$  увеличивается. Так, в армированной мембране МФ-4СК-2\*\*, смешанный канал  $a$  практически отсутствует, а перенос тока, главным образом, осуществляется противоионами геля. При введении в полимер армирующей

сетки соотношение раствора ( $d$ ) и геля ( $e$ ) в канале  $a$  также изменяется в сторону возрастания вклада переноса по раствору (рис. 2.17). Таким образом, перенос тока в армированной мембране МФ-4СК-2\*\* главным образом осуществляется противоионами гелевой фазы.

На основании полученных значений транспортно-структурных параметров выполнена оценка чисел переноса противоионов через армированные гомогенные мембраны. Обнаружено, что при введении армирующей сетки мембраны не утрачивают селективность, и числа переноса коионов в 0.1 М растворе NaCl для всех исследованных мембран не превышают 0.01.

На рис. 2.18 приведены кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученные методом контактной эталонной порометрии, для неармированных и армированных перфторированных мембран [69].

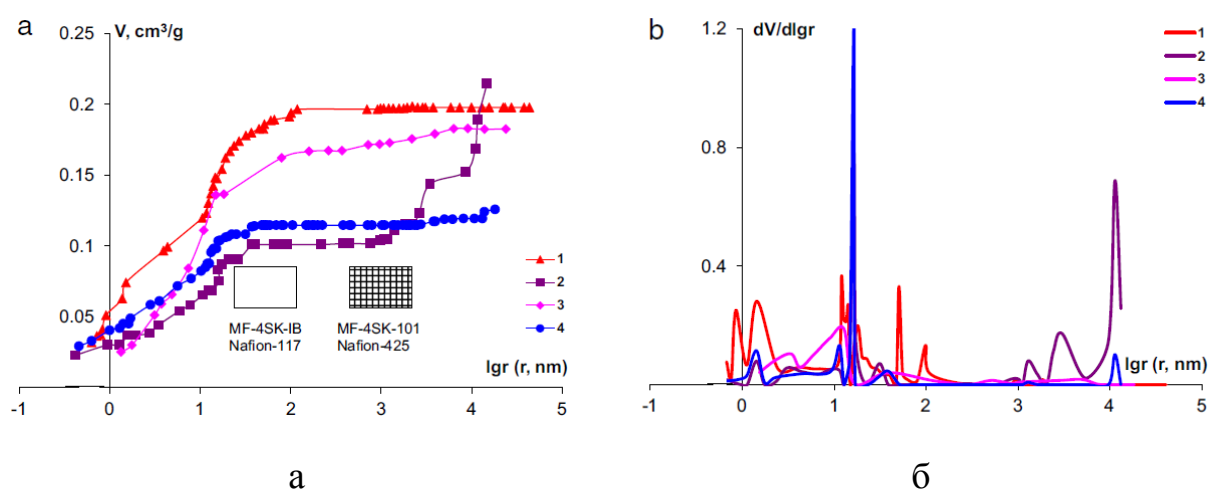


Рисунок 2.18 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) порометрические кривые для армированных перфторированных мембран: 1 – МФ-4СК (промышленная партия), 2 – Нафион-425, 3 – Нафион-117, 4 – МФ-4СК-2\*\* [69]

Как видно из рисунка, введение армирующей сетки в перфторированные мембраны приводит к снижению максимального влагосодержания во всем диапазоне эффективных радиусов пор. Кроме того, в мембране Нафион-425 появляются поры радиусом более 1 мкм, возникновение, которых, по-

видимому, обусловлено образованием объемных дефектов на стыке армирующей сетки и полимера. Селективность мембран, находящихся в равновесии с водой, можно оценить из порометрических кривых как вклад объема микро и мезопор (пор радиусом менее 100 нм) в общее влагосодержание, поскольку в указанных условиях в данных порах происходит перекрывание двойных электрических слоев, а вода в макропорах является «свободной» водой. Результаты оценки селективности мембран показали, что введение армирующей сетки должно приводить к существенному ее снижению, и доля селективных пор равна 0.91, 0.47, 0.98 и 0.89 для мембран Нафион-117, Нафион-425, МФ-4СК БП и МФ-4СК-2\*\* [69]. Наблюдаемые разногласия в результатах независимых экспериментов обусловлены влиянием предварительной подготовки мембран к экспериментальным исследованиям. Так образцы, изученные методом контактной эталонной порометрии подвергались предварительному кипячению, которое, как известно, приводит к существенному расширению структуры мембраны во всем диапазоне радиусов пор [13]. В то же время образцы, изученные методом мембранной кондуктометрии, сразу приводили в равновесие с рабочим раствором.

Таким образом, введение инертных компонентов в виде армирующей ткани в гомогенные перфторированные полимерные пленки приводит к реорганизации проводящих каналов, в результате которой возрастает перенос противоионов по каналу чистого геля. В то же время в случае гетерогенных мембран МК-40 наблюдается увеличение переноса по смешанному каналу и снижение вклада переноса по каналу геля. По сравнению с гомогенными образцами существенным отличием в проводящих свойствах гетерогенных мембран является возможность протекания тока по каналу, заполненному равновесным раствором, что обуславливает уменьшение селективности при возрастании объемной доли инертного компонента в них.

### **Вывод по главе**

Показано, что расширенная трехпроводная модель может быть использована в качестве упрощенного метода характеристики мембранных материалов, позволяющего из единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить набор параметров, необходимых для оценки ее структурной неоднородности и селективности в разбавленных и умеренно концентрированных растворах. На основании анализа параметров расширенной трёхпроводной модели показана возможность прогнозирования свойств мембран на стадии их изготовления.

Представленные в главе 2 результаты опубликованы в работах [54, 218, 276].

### **3 Двухфазная микрогетерогенная модель проводимости ионообменных материалов**

Двухфазная микрогетерогенная модель, как и трехпроводная, основана на представлении ионообменного материала как хаотичной микрогетерогенной структуры, представленной на рис. 1.12. Таким образом, двухфазная микрогетерогенная модель включает 6 основных параметров  $\bar{Q}$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$ ,  $\bar{D}_+$ ,  $\bar{D}_-$ ,  $K_D$ , не зависящих от концентрации равновесного раствора, на основании которых можно рассчитать проводящие, диффузионные и сорбционные свойства мембраны, в том числе экстраполировать на область концентраций, для которой отсутствуют экспериментальные данные. Данная модель в настоящее время широко используется отечественными и зарубежными исследователями для оценки транспортно-структурных параметров ионообменных мембран в области точки изопроводимости [22, 24, 112, 145, 159, 222, 262], то есть в узком диапазоне концентраций растворов электролитов, и ее применимость в концентрированных растворах электролитов, а также в растворах, содержащих двухзарядные ионы, до сих пор была не вполне ясна. Кроме того, до настоящего времени дискуссионным являлся вопрос о постоянстве значений параметров гелевой фазы в широком диапазоне концентраций растворов электролитов.

#### **3.1 Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз**

Известно [270], что эффективность электромембранных процессов можно оценить с помощью электродиффузионных коэффициентов, рассчитанных на основе двух концентрационных зависимостей, одной из которых является концентрационная зависимость электропроводности ионообменной мембраны. При этом информация об электропроводности должна быть получена в соответствующем диапазоне концентраций равновесного раствора.



Имеющиеся в литературе сведения об электропроводности ионообменных мембран в основном относятся к ее исследованиям в разбавленных и умеренно концентрированных растворах [24, 25, 136, 182, 191, 195, 203, 269, 306]. Число работ, в которых приводятся концентрационные зависимости электропроводности мембран в широкой области концентраций, включающей концентрированные растворы, значительно меньше [124, 127, 184, 249]. Это связано с тем, что, несмотря на большое разнообразие существующих методик измерения сопротивления ионообменных мембран [11, 127, 248, 280], большинство из них позволяет получать достоверные результаты лишь в ограниченной области концентраций [280]. Как правило, это область разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Однако вопрос описания удельной электропроводности мембран в широком диапазоне концентраций равновесного раствора до сих пор остается открытым.

### **3.1.1 Степенная и показательная формы уравнения теории обобщенной проводимости**

Возможность использования степенного уравнения теории обобщенной проводимости (1.10) для описания электропроводности ионообменного материала впервые была проанализирована авторами работ [177, 289] для самой простой двухфазной системы – ионообменной колонки. В этом случае электропроводность ионита и раствора можно найти экспериментально, значение параметра  $\alpha$ , равное в случае шарообразных зерен ионита  $2/3$  (предсказано на основе анализа уравнения теории обобщенной проводимости и экспериментально подтверждено в диапазоне объемных долей ионообменной смолы в колонке 0.1 – 0.7 [304]), точно известно, а объемные доли проводящих фаз можно легко варьировать. Выполнив сравнение степенного уравнения теории обобщенной проводимости с трехпроводной моделью проводимости, авторы установили, что оба подхода могут быть использованы для расчета электропроводности ионообменной колонки, а

полученные функциональные связи между геометрическими параметрами обеих моделей позволяют по любому известному параметру установить величины всех других параметров, при условии, что величина  $\alpha$  известна.

В отличие от ионообменных колонок для ионообменных смол не известны ни объемные доли проводящих фаз, ни их пространственная ориентация (параметр  $\alpha$ ). Для оценки этих параметров авторы [208] разработали метод расчета, основанный на совместном использовании степенного уравнения теории обобщенной проводимости и трехпроводной модели электропроводности ионитов. Было установлено, что на величину параметра  $\alpha$  в ионообменных смолах наиболее сильно влияет их структурная неоднородность, формируемая на стадии синтеза.

Ионообменная мембрана с точки зрения моделирования является наиболее сложной системой. Учет реального расположения проводящих фаз при описании электропроводности ионообменных мембран является особенно актуальным. В соответствии со степенным уравнением теории обобщенной проводимости, являющимся частным случаем теории обобщенной проводимости, электропроводность двухфазной микрогетерогенной мембраны выражается уравнением (1.9), которое преобразуется в показательное уравнение (1.11) при условии хаотичного распределения проводящих фаз. В настоящей работе исследована возможность использования показательного и степенного уравнений теории обобщенной проводимости для теоретической оценки электропроводности ионообменных мембран в широкой области концентраций равновесных растворов, включающей и концентрированные электролиты. Для этого была исследована удельная электропроводность как гетерогенных (МК-40, МК-41, МА-41, ВВ-3361, ВВ-3362), так и гомогенных (МФ-4СК) ионообменных мембран российского и зарубежного производства. Все исследованные гетерогенные образцы имели полистирольную полимерную матрицу, сшитую дивинилбензолом. Физико-химические характеристики исследованных мембран представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики ионообменных мембран

Мембрана	ДВБ, %	Ионогенная группа	Армирующая ткань	$Q_{sw}$ , моль- экв/Г <sub>sw</sub>	$W_{sw}$ , мас. % 0.1 М NaCl	$n$ , $\frac{\text{моль } H_2O}{\text{моль-}SO_3^-}$ 0.1 М NaCl
МК-40	8	$-SO_3^-$	капрон	1.48	34.7	13.0
МК-40×4	4	$-SO_3^-$	капрон	0.89	51.7	32.3
МК-40Л	8	$-SO_3^-$	лавсан	1.72	31.0	10.0
МК-41	8	$-PO_3^{2-}$	капрон	2.77	33.5	13.4
МК-41×4	4	$-PO_3^{2-}$	капрон	2.37	38.5	18.0
МА-41	8	$-N^+(CH_3)_3$	капрон	1.10	36.4	18.4
BW-3361 Китай	8	$-SO_3^-$	капрон	1.42	35.3	13.8
BW-3362 Китай	8	$-SO_3^-$	капрон	1.18	32.5	15.3
МФ-4СК	-	$-SO_3^-$	-	0.52	33.9	36.5

В качестве равновесных использовали растворы NaCl в диапазоне концентраций от 0.005 до 4.5 М. Экспериментальные концентрационные зависимости электропроводности мембран в разбавленных в широкой области концентраций представлены на рис. 3.1 в виде точек. Как видно, из рисунка, концентрационные зависимости электропроводности мембран проходят через максимум, положение которого зависит от их удельной влагоемкости и смещается в область более концентрированных растворов с ростом последней [104, 164, 238, 239, 249]. Экспериментальные данные, полученные в узкой (0.005 – 0.5 М) и широкой (0.005 – 2.0 М) области концентраций (рис. 3.1), были обработаны в билогарифмических координатах в соответствии с уравнением (1.11), билогарифмические зависимости для широкой области концентраций представлены на рис. 3.2.

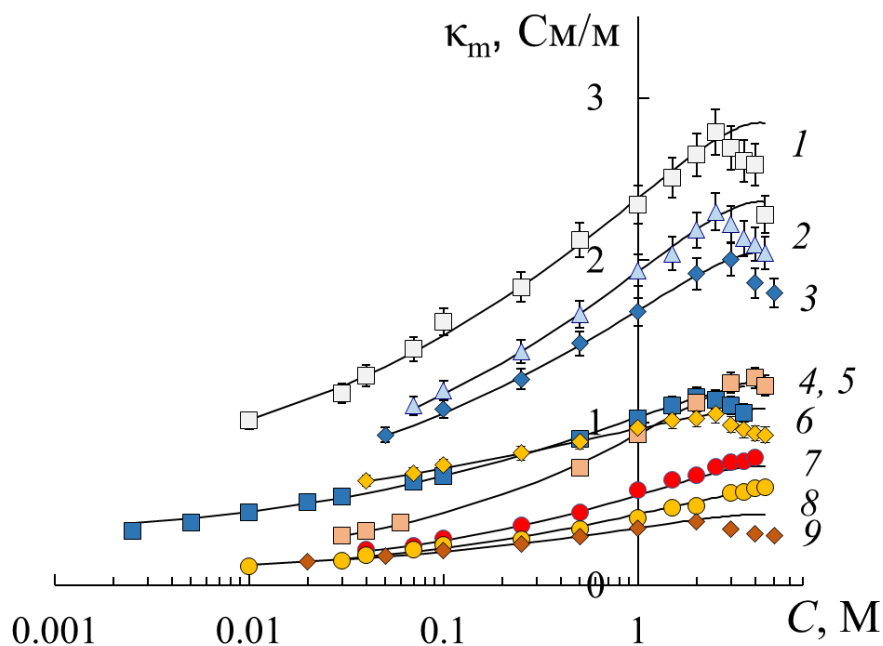


Рисунок 3.1 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные по уравнению (1.10) (сплошные линии) зависимости удельной электропроводности мембран от концентрации раствора NaCl: 1 – МК-40×4; 2 – МФ-4СК; 3 – ВВ-3361; 4 – МК-40Л; 5 – МК-40; 6 – МА-41; 7 – МК-41×4; 8 – МК-41; 9 – ВВ-3362;

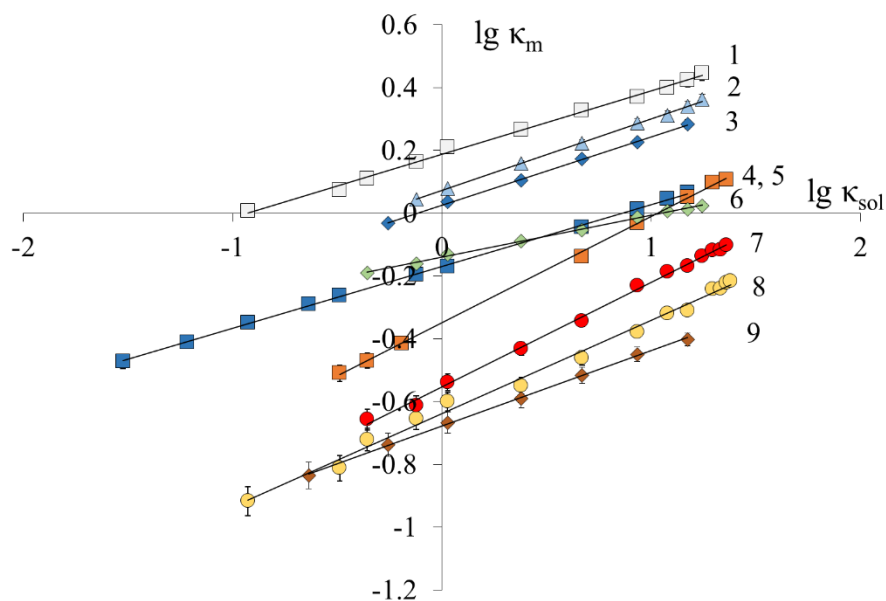


Рисунок 3.2 – Билогарифмическая зависимость электропроводности мембраны от электропроводности раствора NaCl: 1 – МК-40×4; 2 – МФ-4СК; 3 – ВВ-3361; 4 – МА-41; 5 – МК-40; 6 – МК-40Л; 7 – МК-41×4; 8 – МК-41; 9 – ВВ-3362

Из рисунка видно, что для исследованных мембран зависимость  $\lg \kappa_m = f(\lg \kappa_{sol})$  аппроксимируется прямой линией во все области концентраций. Уравнения прямой линии, а также найденные на их основе значения электропроводности гелевой фазы мембраны и объемной доли межгелевых промежутков приведены в таблице 3.2. Сравнительный анализ величин модельных параметров  $\kappa_{iso}$  и  $f_2$ , найденных на основе экспериментальных данных в узком и широком диапазоне концентраций показывает, что они практически совпадают: расхождения значений объемных долей межгелевых промежутков и электропроводности гелевой фазы не превышают 7 и 1% соответственно. Таким образом, на основе анализа полученных результатов можно заключить, что показательное уравнение теории обобщенной проводимости является хорошим приближением его степенного уравнения не только в области разбавленных растворов при  $0.1 C_{iso} < C < 10 C_{iso}$ , как считают авторы [222], но и во всей области симбатного изменения электропроводности мембраны с концентрацией электролита.

Таблица 3.2 – Электропроводность гелевой фазы и объемная доля межгелевых промежутков в ионообменных мембранах

Мембрана	(0.005 – 0.5) М		(0.005 – 2.0) М	
	$\kappa_{iso}$ , См/М	$f_2$	$\kappa_{iso}$ , См/М	$f_2$
МК-40	0.61	0.19	0.61	0.20
МК-40×4	1.73	0.22	1.72	0.20
МК-40Л	0.30	0.32	0.30	0.34
МК-41	0.12	0.32	0.12	0.30
МК-41×4	0.15	0.33	0.15	0.32
МА-41	0.69	0.14	0.69	0.13
ВW-3362	0.13	0.24	0.13	0.24
ВW-3361	1.08	0.22	1.08	0.22
МФ-4СК	1.24	0.22	1.24	0.23

Исследование возможности использования степенного уравнения теории обобщенной проводимости (1.10) для модельного расчета электропроводности мембран в широкой области концентраций растворов было выполнено путем сопоставления теоретической кривой

электропроводности мембраны с ее экспериментально найденными значениями. При вычислении использовали значения модельных параметров  $\kappa_{iso}$  и  $f_2$ , найденные на основе экспериментальных данных, полученных в области разбавленных растворов вблизи точки изоэлектропроводности (таблица 3.2). Как видно из рисунка 3.1 расхождение между теоретически рассчитанными по степенному уравнению теории обобщенной проводимости кривыми при изменении значений параметра  $\alpha$  в диапазоне от  $-0.1$  до  $0.1$  и экспериментом не превышает 5% во всей исследованной области концентраций, включающей и концентрированные растворы, что согласуется с данными работы [6].

Таким образом, как показательное, так и степенное уравнение теории обобщенной проводимости могут быть использованы для описания электропроводности мембран в широком диапазоне концентраций растворов электролитов при условии, что в указанном диапазоне электропроводность мембраны и концентрация раствора изменяются симбатно и используемое при вычислениях значение параметра  $\alpha$  находится в диапазоне от  $-0.1$  до  $0.1$ .

### **3.1.2 Определение диапазона допустимых значений параметра, характеризующего взаимную ориентацию проводящих фаз**

Хорошо известно, что параметр  $\alpha$  может существенно отличаться от 0. Оценка параметра  $\alpha$  для целого ряда промышленных и экспериментальных образцов гетерогенных и гомогенных ионообменных мембран российского и зарубежного производства была выполнена в работах [20, 157, 222, 267] с использованием двух концентрационных зависимостей: диффузионной проницаемости мембраны и ее электропроводности. Авторы показали, что для большинства исследованных мембран параметр  $\alpha$  находится в пределах  $0.2 - 0.6$ , а в некоторых случаях, может достигать величины близкой к  $0.9$ , что свидетельствует о преобладании в структуре набухших мембран фрагментов с параллельным соединением проводящих фаз ( $\alpha \rightarrow 1$ ). Таким образом, для большинства набухших ионообменных мембран параметр  $\alpha$  в 2 – 4 раза

превышает верхнюю границу предела, в котором показательное уравнение является хорошим приближением степенного уравнения теории обобщенной проводимости и допустимо корректное его использование для оценки электропроводности мембран. Поэтому проблема описания электропроводности ионообменных мембран с любым расположением проводящих фаз в широком интервале концентраций равновесных растворов электролитов до сих пор не решена. В связи с этим исследована возможность и границы применимости исходного, степенного уравнения теории обобщенной проводимости для теоретической оценки электропроводности ионообменных мембран.

Для установления диапазона возможных значений параметра  $\alpha$ , соответствующих применимости степенного уравнения теории обобщенной проводимости для описания электропроводности ионообменных мембран использовали безразмерную форму уравнения (1.11) [211]

$$K_m = [f_1 K_d^\alpha + f_2]^{1/\alpha}, \quad (3.1)$$

$$\text{где } K_m = \frac{\kappa_m}{\kappa_{\text{sol}}}, \quad K_d = \frac{\kappa_{\text{iso}}}{\kappa_{\text{sol}}},$$

$K_m$ ,  $K_d$  – относительные электропроводности ионообменника и его гелевой фазы.

Так как при изоэлектропроводной концентрации равновесного раствора ( $C_{\text{iso}}$ ) фазы геля и межгелевого раствора имеют равную проводимость, то вблизи точки изоэлектропроводности параметр  $K_d \rightarrow 1$ , а проводящие фазы можно считать расположенными параллельно (параметр  $\alpha = 1$ ). Тогда выражение (3.1) принимает вид:

$$K_m = f_1 K_d + f_2. \quad (3.2)$$

Как следует из выражения (3.2), обработка экспериментальных результатов в координатах  $K_m - K_d$  позволяет графически определить параметры  $f_1$  и  $f_2$ . При этом объемную долю гелевых участков  $f_1$  можно найти

как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной кривой  $K_m - K_d$  в точке  $K_d = 1$ , согласно выражению:

$$f_1 = \left( \frac{dK_m}{dK_d} \right)_{K_d=1}, \quad (3.3)$$

а объемную долю межгелевых промежутков  $f_2$  – как точку пересечения касательной с осью ординат.

Предлагаемый способ обработки экспериментальных данных по удельной электропроводности мембран в растворах различной концентрации позволяет одновременно найти оба параметра  $f_1$  и  $f_2$  независимо друг от друга, что открывает возможность подтвердить корректность расчета.

Найденные значения параметров  $f_1$  и  $f_2$  были использованы для теоретического расчета электропроводности мембраны по уравнению (1.10). Значения параметра  $\alpha$  задавались произвольно в интервале от  $-1$  до  $+1$ .

Проверка предложенного подхода была выполнена с использованием сульфокатионитовых мембран с различной природой полимерной матрицы. Объектами исследования являлись гетерогенная мембрана МК-40 на полистирольной матрице и гомогенные перфторированные мембраны МФ-4СК и Нафион-425. Физико-химические характеристики исследованных мембран представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Физико-химические характеристики ионообменных мембран

Мембрана	Армирующая ткань	$Q, \frac{\text{ммоль}}{\Gamma_{sw}}$	$W, \frac{\Gamma_{H_2O}}{\Gamma_{sw}}$ 0.1 М NaCl	$n, \frac{\text{моль}_{H_2O}}{\text{моль}_{-SO_3^-}}$ 0.1 М NaCl
МК-40	капрон	1.48	0.347	13.0
МФ-4СК	-	0.52	0.342	36.5
Нафион-425	тефлон	0.68	0.158	12.9

Как видно из таблицы, армированные коммерческие мембраны МК-40 и Нафион-425 имеют близкие значения удельной влагоемкости ( $n$ , моль $H_2O$ /моль $SO_3^-$ ), которая, как известно [157], определяет вид



концентрационных зависимостей электротранспортных характеристик ионообменных мембран. Удельная влагоемкость экспериментального образца МФ-4СК, полученного на основе перфторированного полимера, предварительно обработанного этиленгликолем, практически в три раза превышает удельную влагоемкость коммерческих мембран.

Для нахождения модельных параметров  $\kappa_{iso}$ ,  $f_1$  и  $f_2$ , необходимых для теоретической оценки электропроводности мембраны на основе уравнения (1.10), экспериментально полученные концентрационные зависимости электропроводности мембран  $\kappa_m - C$  (рис. 3.3) были представленных в координатах  $K_m - K_d$ . В качестве иллюстрации нахождения структурных параметров  $f_1$  и  $f_2$  методом касательной, на рис. 3.4 изображена зависимость  $K_m - K_d$  для гетерогенной мембраны МК-40. В таблице 3.4 приведены уравнения касательных и значения объемных долей проводящих фаз, найденные по уравнению (3.1) для всех исследованных мембран.

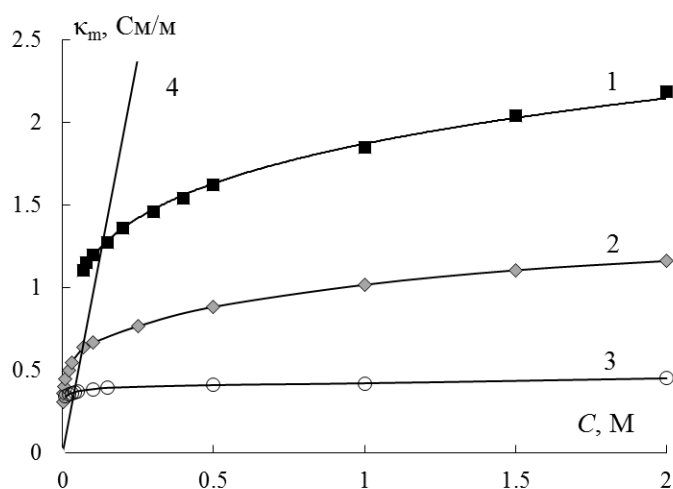


Рисунок 3.3 – Зависимости электропроводности мембран от концентрации раствора NaCl: 1 – МФ-4СК; 2 – МК-40; 3 – Нафион-425, 4 – раствор NaCl

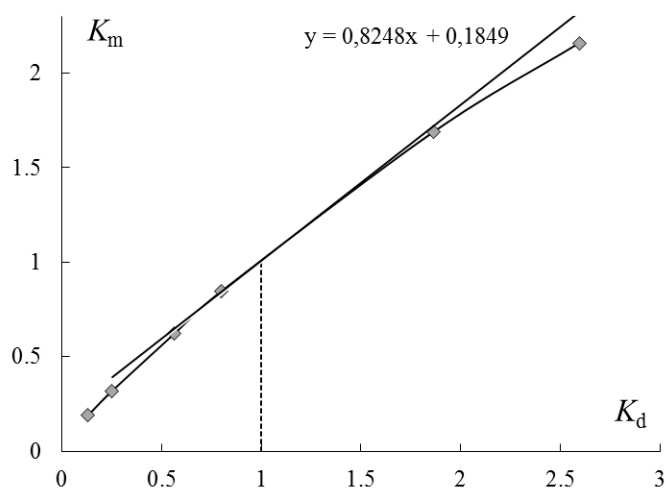


Рисунок 3.4 – Зависимости безразмерной электропроводности мембраны МК-40 от безразмерной электропроводности ее гелевой фазы

Для верификации метода касательных сопоставили значения структурных параметров  $f_1$  и  $f_2$ , найденных описанным выше способом, со значениями, определенными на основе зависимости  $K_m - K_{sol}$ , представленной в билогарифмических координатах в соответствии с показательным уравнением (1.11). Структурные параметры  $f_1$  и  $f_2$ , найденные из зависимости  $\lg K_m - \lg K_{sol}$  (рис. 3.5), также представлены в таблице 3.4. Сравнение полученных результатов показывает, что оба способа могут быть использованы для нахождения объемных долей проводящих фаз.

Таблица 3.4 – Параметры микрогетерогенной модели ионообменных мембран

Мембрана	$K_{iso}$ , См/м	уравнение (3.1)			уравнение (1.11)	
		уравнение касательной	$f_1$	$f_2$	$f_1$	$f_2$
МК-40	0.602	$y = 0.825x + 0.185$	0.82	0.18	0.82	0.18
МФ-4СК	1.235	$y = 0.776x + 0.217$	0.78	0.22	0.78	0.22
Нафион-425	0.362	$y = 0.954x + 0.053$	0.95	0.05	0.95	0.05

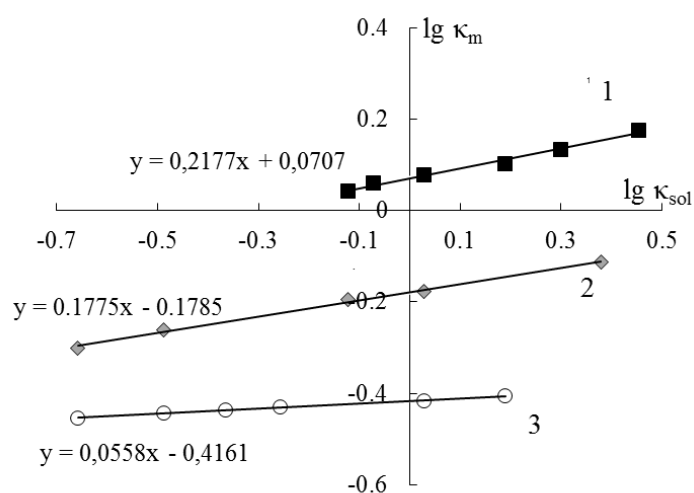


Рисунок 3.5 – Билогарифмические зависимости электропроводности мембран от электропроводности раствора: 1 – МФ-4СК; 2 – МК-40; 3 – Нафион-425

Совместный анализ данных, приведенных в таблицах 3.3 и 3.4, свидетельствует о том, что параметры микрогетерогенной модели связаны с физико-химическими характеристиками исследованных мембран. Величина  $\kappa_{iso}$  перфторированных мембран МФ-4СК и Нафион-425 прямо пропорциональна их удельной влагоемкости, что подтверждает определяющее влияние удельной влагоемкости на величину электропроводности гелевой фазы у мембран одного структурного типа с одинаковой природой полимерной матрицы. У мембран с близкими значениями удельной влагоемкости, но с различной природой матрицы величина  $\kappa_{iso}$  определяется, главным образом, обменной емкостью образца. Так, мембрана МК-40 имеет более высокую обменную емкость по сравнению с мембранной Нафион-425 и более высокую электропроводность гелевой фазы.

Величина объемных долей проводящих фаз в набухшем ионообменном материале зависит от степени его микронеоднородности. Обобщив большой объем экспериментальных данных и результаты модельных расчетов, авторы работы [294] установили, что в мембранах гетерогенного типа объемная доля фазы межгелевого раствора, как правило, находится в пределах  $0.15 \leq f_2 \leq 0.25$ , а в гомогенных мембранах  $0 \leq f_2 \leq 0.15$ . Как видно из таблицы 3.4, величины объемных долей межгелевой фазы в коммерческих гетерогенной МК-40 и

гомогенной Нафион-425 мембранах попадают в указанные выше интервалы. В то же время величина объемной доли межгелевых промежутков в экспериментальном образце МФ-4СК выходит за указанные пределы, что обусловлено предварительной обработкой полимера этиленгликолем. В результате этого происходит смещение как подвижных боковых, так и несшитых перфторированных цепей матрицы, приводящее к росту объемной доли межгелевой фазы. Аналогичные изменения структуры перфторированных мембран были обнаружены при их обработке водно-органическими растворами [102, 191] и при кипячении в процессе кондиционирования [13].

Представленные в таблице 3.4 модельные параметры исследованных мембран были использованы для теоретического расчета зависимостей  $K_m / K_d = f(1 / K_d)$  по уравнению (3.1) при варьируемом значении параметра  $\alpha$  в интервале от 0.0001 до 1. Данные зависимости в виде линий представлены на рис. 3.6а для мембраны МК-40 и рис. 3.6б – для МФ-4СК. На этих же рисунках в виде точек приведены экспериментальные данные.

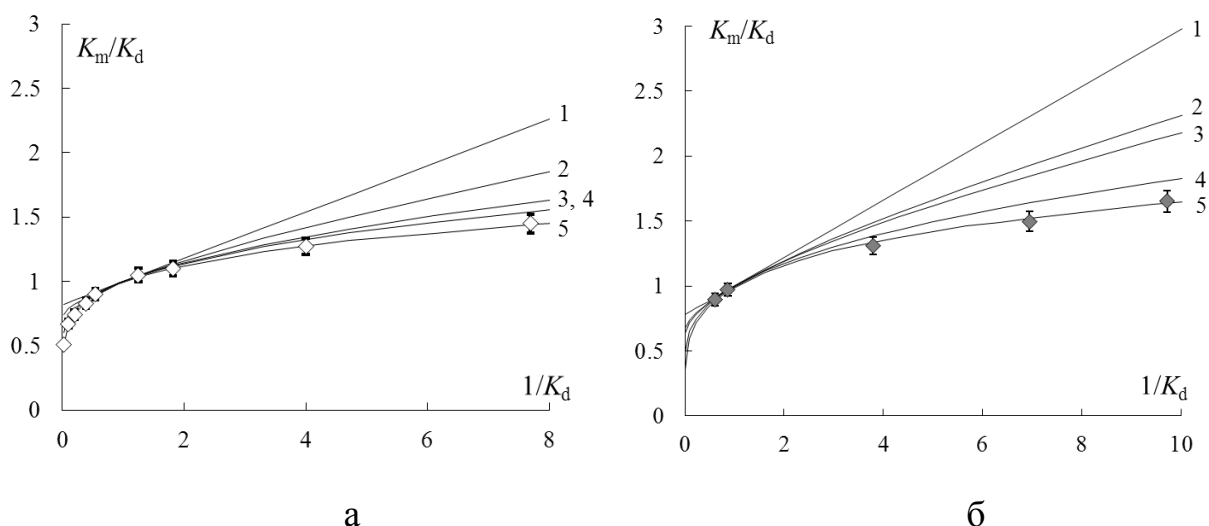


Рисунок 3.6 – Зависимости относительной электропроводности мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б) от относительной электропроводности раствора NaCl, рассчитанные при различных значениях параметра  $\alpha$ : 1 – 1; 2 – 0.8; 3 – 0.6; 4 – 0.4; 5 – 0.2; 6 – 0.0001

Анализ представленных на рис. 3.6 результатов показал, что все экспериментальные данные, полученные в широком, от 0.001 до 2 М,

интервале концентраций, ложатся на теоретическую кривую, рассчитанную по степенному уравнению при значении  $\alpha \rightarrow 0$  ( $\alpha = 0.0001$ ). При увеличении параметра  $\alpha$  диапазон концентраций равновесного раствора, в котором имеет место совпадение теоретических расчетов с экспериментом, сокращается, и при  $\alpha = 0.2$  ограничивается пределами  $0.1 C_{\text{iso}} < C < 4 C_{\text{iso}}$ , а при  $\alpha = 1$  лежит вблизи точки изоэлектропроводности ( $0.5 C_{\text{iso}} < C < 1.5 C_{\text{iso}}$ ). Таким образом, в широкой области концентрации, включающей как сильно разбавленные, так и концентрированные растворы электролитов, степенное уравнение может быть использовано для теоретической оценки электропроводности ионообменных мембран различных структурных типов при значении параметра  $\alpha$ , не превышающем 0.1.

Выполнено более детальное исследование влияния величины параметра  $\alpha$  на результаты теоретического расчета электропроводности ионообменной мембраны по уравнению (3.1). На рис. 3.7 в виде вертикальных пунктирных линий представлены значения  $K_m/K_d$ , рассчитанные на основе экспериментально полученной концентрационной зависимости электропроводности мембраны Нафион-425. В виде сплошных линий изображены теоретические кривые  $K_m/K_d$ , рассчитанные при значениях  $\alpha$ , варьируемых в интервале  $-1 \leq \alpha \leq 1$  за исключением  $\alpha = 0$ , при котором степенное уравнение переходит в показательное. Из рисунка видно, что при каждой концентрации равновесного раствора существует диапазон допустимых значений  $\alpha$ , в котором различия между рассчитанными и экспериментально найденными величинами электропроводности мембраны не превышают ошибки эксперимента ( $\pm 5\%$ ). При концентрациях вблизи точки изоэлектропроводности этот диапазон наиболее широкий ( $-1 \leq \alpha \leq 1$ ) и постепенно сужается по мере удаления в область как разбавленных, так и концентрированных растворов. Аналогичные расчеты были выполнены для мембран МК-40 и МФ-4СК.

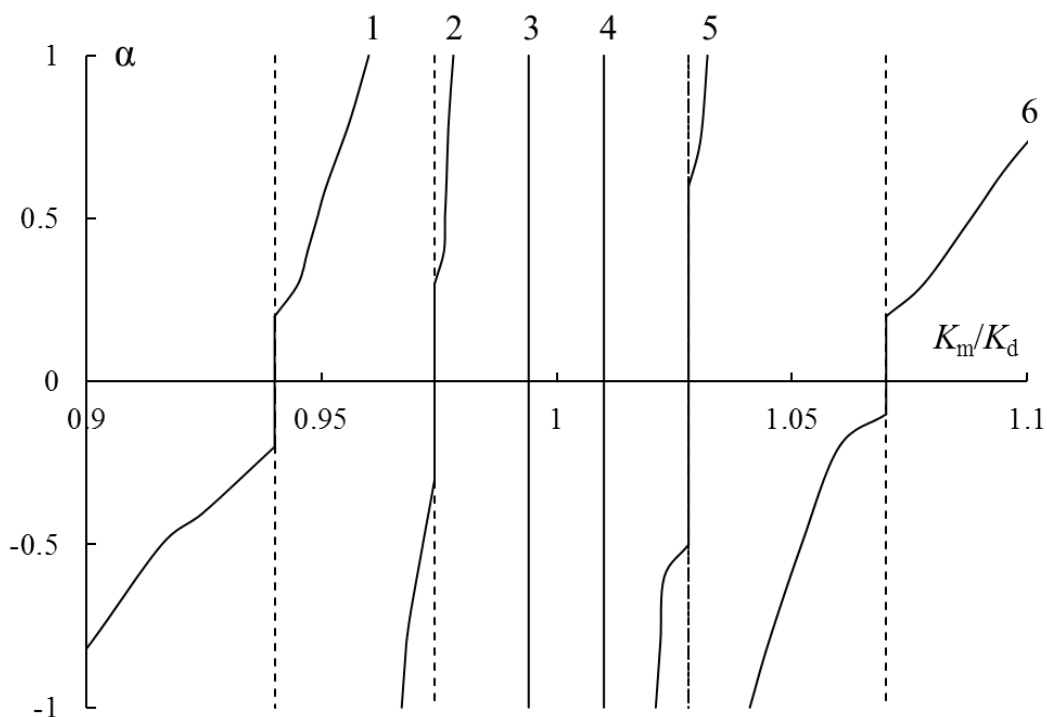


Рисунок 3.7 – Экспериментальные и рассчитанные при различных значениях параметра  $\alpha$  значения  $K_m/K_d$  для мембраны Нафион-425. Концентрации раствора NaCl: 1 – 0.001 М, 2 – 0.005 М, 3 – 0.03 М, 4 – 0.07 М, 5 – 0.1 М, 6 – 0.5 М

Предельные значения параметра  $\alpha$ , найденные графически на рис. 3.6, изображены в виде зависимости этого параметра от логарифма безразмерной электропроводности гелевой фазы на рис. 3.8. Это позволяет выявить взаимосвязь между допустимым диапазоном значений параметра  $\alpha$  и интервалом концентрации равновесного раствора, в котором возможно адекватное описание электропроводности мембран с применением степенного уравнения. Из рисунка следует, что во внутренней области, заключенной между кривыми  $\alpha = f(\lg K_d)$  и прямыми  $\alpha = 1$  и  $\alpha = -1$ , теоретически рассчитанная электропроводность мембраны не зависит от величины параметра  $\alpha$  и совпадает с экспериментальным значением. На рис. 3.8 обращает на себя внимание несимметричное расположение кривых  $\alpha - \lg K_d$  относительно начала координат, отвечающего изоэлектропроводной концентрации раствора.

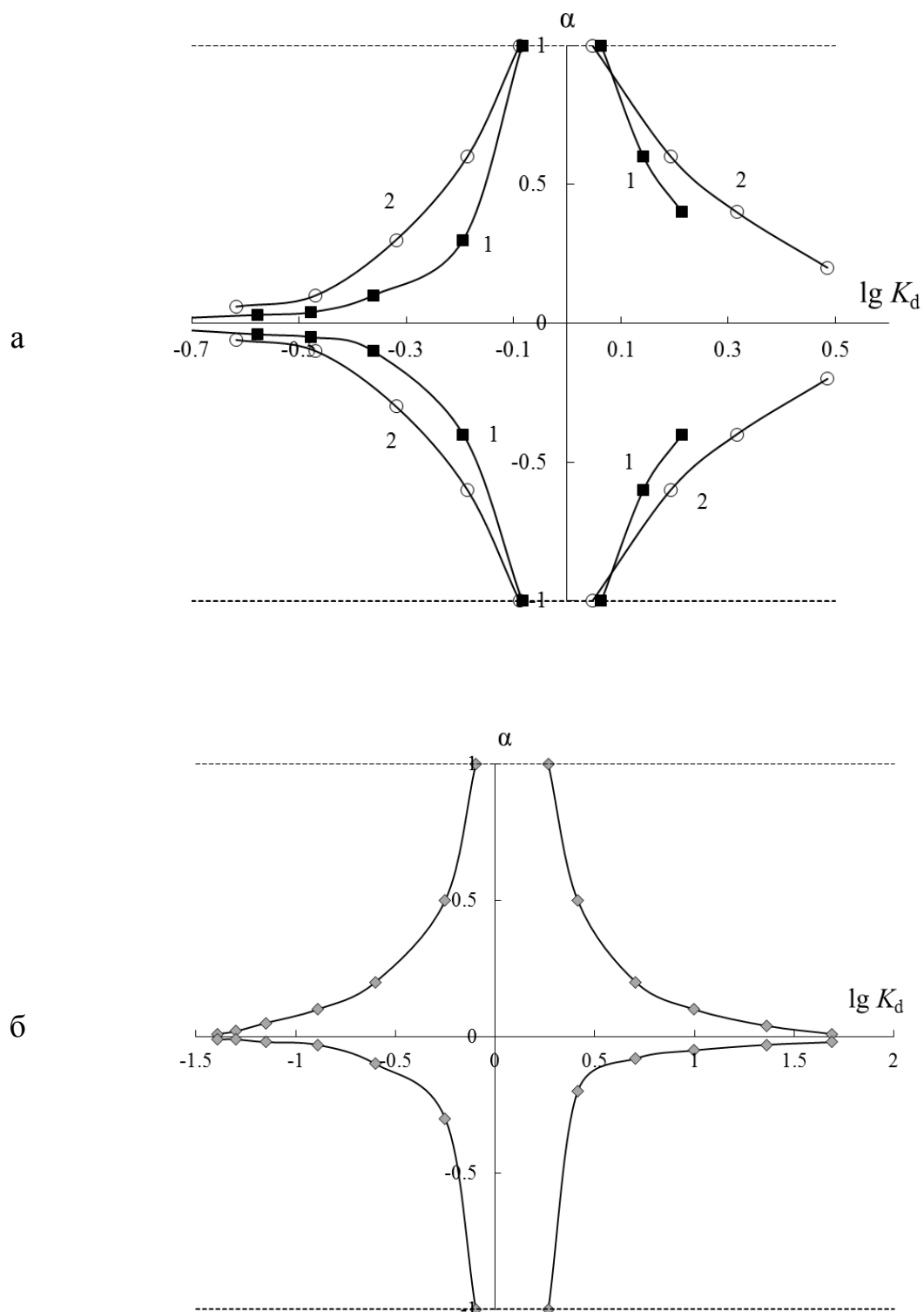


Рисунок 3.8 – Взаимосвязь параметра  $\alpha$  с безразмерной электропроводностью гелевой фазы гомогенных мембран (а): 1- МФ-4СК ( $f_1 = 0.78$ ), 2 – Нафийон-425 ( $f_1 = 0.95$ ) и гетерогенной мембраны МК-40 (б)

Впервые подобный эффект был предсказан авторами работы [211], которые теоретически исследовали взаимосвязь параметра  $\alpha$  с объемными долями проводящих фаз в гипотетической мембране и отметили, что с ростом параметра  $f_1$  происходит расширение зоны допустимых значений параметра  $\alpha$ . В настоящей работе несимметричное расположение кривых  $\alpha - \lg K_d$  обнаружено для реальных ионообменных мембран.

В результате проведенного анализа теоретически рассчитанных и экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности ионообменных мембран различных структурных типов выявлены условия, позволяющие использовать степенное уравнение теории обобщенной проводимости для оценки их электропроводности. Установлена взаимосвязь между величиной параметра  $\alpha$ , характеризующего пространственную ориентацию проводящих фаз в электрическом поле, и диапазоном концентраций равновесного раствора, в котором возможно адекватное описание электропроводности мембраны. Показано, что чем ближе параметр  $\alpha$  к 0, тем в более широком интервале концентраций возможен корректный расчет электропроводности с помощью степенного уравнения. Диапазон возможных значений  $\alpha$  постепенно сужается по мере удаления в область как разбавленных, так и концентрированных растворов. Вблизи точки изоэлектропроводности параметр  $\alpha$  может принимать любое значение от  $-1$  до  $+1$ , за исключением  $\alpha = 0$ , при котором степенное уравнение переходит в показательное.

### **3.2 Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран**

При решении краевых задач, описывающих диффузионный перенос в электромембранных системах, необходима информация о дифференциальных коэффициентах диффузионной проницаемости ионообменных мембран, которые невозможно определить экспериментально. Теоретический расчет этих величин может быть проведен без использования представлений о



структурной организации мембраны на основании уравнения связи между интегральным ( $P_m$ ) и дифференциальным ( $P_m^*$ ) коэффициентом диффузионной проницаемости [221]:

$$P_m^* = \frac{j_m l}{C} \beta_j = P_m \beta_j, \quad (3.4)$$

где  $j_m$  – плотность диффузионного потока;  $l$  – толщина мембраны;  $\beta_j$  – наклон зависимости диффузионного потока от концентрации в билогарифмических координатах. Несмотря на то, что диффузионный поток электролита через мембрану в воду всегда увеличивается с ростом концентрации раствора, интегральный коэффициент проницаемости может при этом не только возрастать, но и уменьшаться или оставаться постоянным [221]. Это связано с формой концентрационного профиля в мембране при диффузии электролита и отражается на значении параметра  $\beta_j$ , физический смысл которого представлен на рис. 3.9. При  $\beta_j = 1$  концентрационный профиль имеет линейный характер, а величина  $P_m$  не зависит от концентрации. При  $\beta_j > 1$  концентрационный профиль выпуклый, а величина  $P_m$  растет с увеличением концентрации. Наконец, при  $\beta_j < 1$  концентрационный профиль вогнутый, а величина  $P_m$  уменьшается с ростом концентрации диффундирующего раствора.

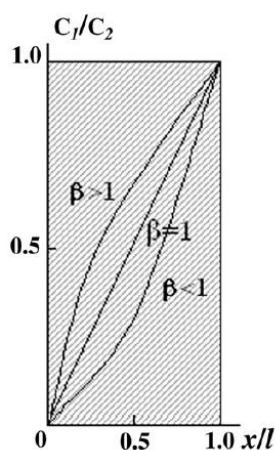


Рисунок 3.9 – Форма концентрационного профиля в мембране при различных значениях параметра  $\beta_j$ .  $C_1 \approx 0$ ,  $C_2$  – концентрация диффундирующего раствора электролита,  $x$  – транспортная ось,  $l$  – толщина мембраны [221]

Другую возможность оценить величину  $P_m^*$  дает теория обобщенной проводимости по уравнению (1.15). Для нахождения транспортно-структурных параметров, позволяющих рассчитать величину  $P_m^*$  по уравнению (1.15), необходимо экспериментально получить две концентрационные зависимости: диффузионного потока электролита через мембрану в воду и удельной электропроводности мембраны. Следует отметить, что до настоящего времени расчет величины  $P_m^*$  по уравнению (1.15) выполнен только для ионообменных мембран в растворах NaCl. Возможность использования данного подхода для оценки величины  $P_m^*$  в растворах простых бинарных электролитов другой природы и в растворах несимметричных электролитов до сих пор не была исследована.

### **3.2.1 Диапазоны концентраций равновесного раствора электролита, в котором возможно описание диффузионной проницаемости мембран при постоянстве характеристик гелевой фазы**

Для оценки диапазона концентраций равновесного раствора NaCl, в котором возможно адекватное описание дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран в рамках двухфазной микрогетерогенной модели при условии постоянства свойств гелевой фазы, т.е. постоянство коэффициентов диффузии противоионов и коионов в геле, использовали результаты экспериментального изучения диффузионных характеристик ряда гомогенных и гетерогенных мембран, представленные на рис. 3.10 в виде точек. Величину диффузионного потока, на основании которой по формуле (3.4) рассчитывали интегральный и дифференциальный коэффициенты диффузионной проницаемости, определяли с помощью двухкамерной ячейки при диффузии электролита через мембрану в воду. Нарастание концентрации электролита в камере с водой в процессе его диффузии регистрировали кондуктометрически. Сплошными линиями на этом же рисунке представлены результаты оценки дифференциальных

коэффициентов диффузионной проницаемости по уравнению (1.15) с использованием транспортно-структурных параметров, представленных в таблице 3.5 и рассчитанных в диапазоне концентраций раствора электролита до 1М.

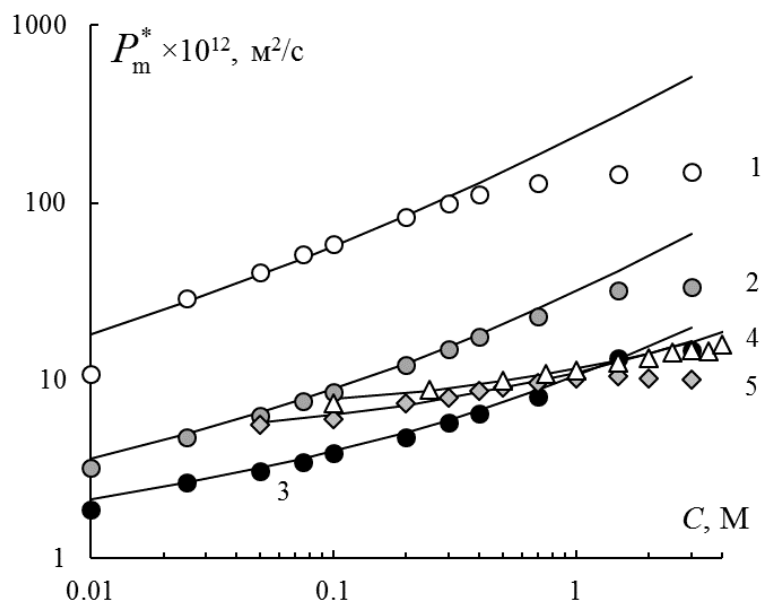


Рисунок 3.10 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные по уравнению (1.15) (сплошные линии) концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl: 1 – МФ-4СК (36.5 моль H<sub>2</sub>O/моль SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 2 – МФ-4СК (20.2 моль H<sub>2</sub>O/моль SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3 – МФ-4СК (11.3 моль H<sub>2</sub>O/моль SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 4 – МА-41, 5 – МК-40

Таблица 3.5 – Транспортно-структурные параметры ионообменных мембран в растворах хлорида натрия

Мембрана	$K_{iso},$ См/м	$f_1$	$\alpha$	$G \times 10^9,$ дм <sup>5</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\beta_j$
МК-40	0.61	0.81	0.26	0.027	1.21
МА-41	0.69	0.87	0.36	0.035	1.20
МФ-4СК (11.3 моль H <sub>2</sub> O/моль SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.62	0.88	0.29	0.16	1.34
МФ-4СК (20.2 моль H <sub>2</sub> O/моль SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.93	0.86	0.26	0.93	1.46
МФ-4СК (36.5 моль H <sub>2</sub> O/моль SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1.25	0.78	0.20	12	1.46

Как видно из рис. 3.10, в области разбавленных растворов наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями, в то время как в концентрированных растворах при достижении определенной концентрации электролита наблюдается расхождение между экспериментальными и расчетными значениями, обусловленное вкладом необменно сорбированного электролита. Таким образом, диапазоном применимости данного подхода к оценке коэффициентов диффузионной проницаемости является концентрация хлорида натрия до 1М, когда выполняется условие постоянства свойств гелевой фазы мембраны, и может изменяться в зависимости от природы электролита, как будет показано ниже. В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование закономерностей диффузионного переноса электролитов различной природы через сульфокатионитовые мембраны разных структурных типов и расчет дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран двумя способами: из концентрационной зависимости диффузионного потока электролита через мембрану в воду и по уравнению теории обобщенной проводимости с использованием модельных транспортно-структурных параметров мембран.

### **3.2.2 Диффузионная проницаемость мембран в растворах симметричных 1:1 валентных электролитов**

В качестве простых бинарных электролитов использовали растворы: HCl, LiCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, CsCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Объектами исследования являлись сульфокатионитовые мембраны МК-40 и Нафион-425 с близкими значениями удельной влагоемкости. Для сравнения изучали также свойства аналогичных мембран: гетерогенной сульфокатионитовой мембраны CR 67-NMR на углеводородной матрице и гомогенной МФ-4СК-101 на перфторированной матрице (физико-химические характеристики исследованных мембран в 0.1 М растворе NaCl представлены

в таблице 3.6). Диффузионная проницаемость и электропроводность мембран изучались в растворах электролитов различной природы и концентрации.

Таблица 3.6 – Физико-химические характеристики мембран МК-40 и Нафион-425 и растворов электролитов

Электролит 0.1 М	МК-40		Нафион-425		Раствор электролита	
	$W$ , %	$n$ , $\frac{\text{мольH}_2\text{O}}{\text{мольSO}_3}$	$W$ , %	$n$ , $\frac{\text{мольH}_2\text{O}}{\text{мольSO}_3}$	$D \times 10^9$ , $\text{м}^2/\text{с}$ [271]	$D^0 \times 10^9$ , $\text{м}^2/\text{с}$ [278]
HCl	37.2	14.0	17.0	13.9	3.05	9.34
NaOH	32.3	12.1	15.8	12.9	2.13	1.34
LiCl	36.7	13.4	16.1	13.2	1.27	1.03
NaCl	32.2	12.1	15.8	12.9	1.48	1.34
KCl	29.4	10.7	8.9	7.3	1.84	1.96
NH <sub>4</sub> Cl	30.7	11.2	9.0	7.4	1.84	1.97
CsCl	26.8	9.8	8.7	7.1	1.87	2.06
½ MgCl <sub>2</sub>	25.6	9.6	11.5	9.4	1.25	0.71
½ CaCl <sub>2</sub>	32.0	12.0	16.6	13.6	1.34	0.79
½ BaCl <sub>2</sub>	26.0	9.8	11.0	9.0	1.39	0.85

Результаты исследования интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран в 0.1 М растворах хлоридов щелочных металлов представлены на рис. 3.11а как зависимость этих характеристик от кристаллографического радиуса противоиона ( $r_{cr}$ ), который для ионов одного заряда определяет его радиус в гидратированном состоянии, и, как следствие, подвижность и коэффициент диффузии. Из таблицы 3.6 видно, что снижение радиуса иона в гидратированном состоянии в ряду  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cs}^+$  приводит к закономерному снижению влагосодержания ( $W$ ) и удельной влагоемкости ( $n$ ) как гомогенных, так и гетерогенных мембран. Однако диффузия ионов, имеющих меньший радиус в гидратированном состоянии, протекает легче, поэтому интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембран повышается в этом же ряду (рис. 3.11).

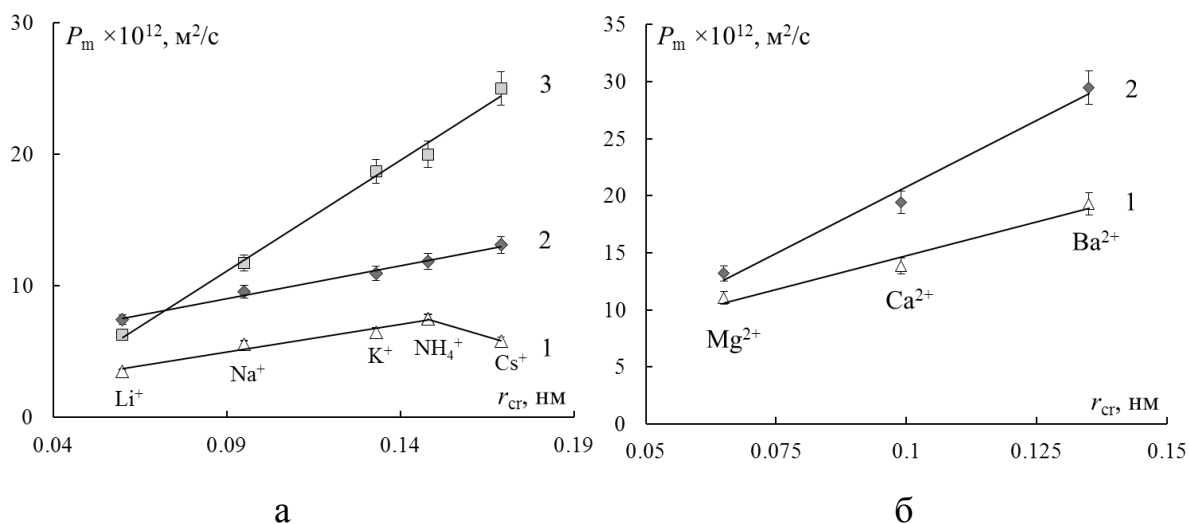


Рисунок 3.11 – Диффузионная проницаемость мембран в 0.1 М растворах хлоридов однозарядных катионов (а) и 0.05 М растворах хлоридов щелочноземельных металлов (б) как зависимость от кристаллографического радиуса противоиона (по Полингу): 1 – Нафiон-425, 2 – МК-40, 3 – СR 67-НМR

Для гетерогенных мембран, которые по данным контактной эталонной порометрии [20] имеют в своей структуре неоднородности между частицами смолы и инертного связующего диаметром порядка 1 мкм, наблюдается корреляция в изменении величин  $P_m$ , коэффициентов диффузии катионов в бесконечно разбавленных растворах  $D_+^0$  и коэффициентов диффузии соответствующих хлоридов (таблица 3.6). Подобное возрастание диффузионных характеристик гетерогенных сульфокатионитовых мембран на полистирольной матрице отмечалось также в работах [79, 172]. Для подтверждения возрастающего характера диффузионной проницаемости гетерогенных мембран с ростом кристаллографического радиуса противоиона на рис. 3.11а (кривая 3) представлена такая зависимость для сульфокатионитовой мембраны СR 67-НМR, которая изготовлена на основе виниловых мономеров и акрилового волокна и поэтому имеет еще более высокий уровень неоднородности, чем мембрана МК-40. Для перфторированных мембран, имеющих кластерно-канальную структуру, данная закономерность сохраняется только до тех пор, пока не начинает преобладать эффект дегидратации мембраны. Так, существенное уменьшение

влажностердержания  $W$  мембраны Нафион-425 в  $\text{Cs}^+$ -форме (таблица 3.7) приводит к уменьшению диаметра кластеров [138]. В результате величина  $P_m$  этой мембраны для раствора  $\text{CsCl}$  ниже, чем для  $\text{KCl}$  (рис. 3.11а, кривая 1).

Удельная электропроводность мембран, как и диффузионная проницаемость, также возрастает с ростом кристаллографического радиуса противоиона (таблица 3.7). Электропроводность гетерогенной мембраны МК-40 в  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$ -формах, приведенной в равновесие с 0.1 М растворами  $\text{KCl}$  и  $\text{CsCl}$ , практически одинакова. Это связано с тем, что электропроводность растворов этих электролитов ( $\kappa_{\text{sol}}$ ) имеет близкие значения. Однако в случае перфторированной мембраны дегидратация и, как следствие, снижение удельной электропроводности мембраны, происходит уже в растворе  $\text{KCl}$ . Это согласуется с данными для мембран типа Нафион, описанными в работе [138].

Таблица 3.7 – Электропроводность 0.1 М растворов электролитов и мембран МК-40 и Нафион-425 в этих растворах

Электролит	$r_+$ , нм [213]	$\kappa_m$ , См/м		$\kappa_{\text{sol}}$ , См/м [213]
		МК-40	Нафион-425	
$\text{HCl}$	0.208	3.081	1.782	3.91
$\text{LiCl}$	0.060	0.380	0.351	0.96
$\text{NaCl}$	0.095	0.440	0.459	1.07
$\text{KCl}$	0.133	0.655	0.278	1.29
$\text{CsCl}$	0.169	0.667	0.089	1.28
$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$	0.065	0.144	0.120	0.97
$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$	0.099	0.154	0.097	1.02
$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	0.135	0.062	0.074	1.05

На рис. 3.12 представлены результаты исследования диффузионного потока через сульфокатионитовые мембраны для растворов 1:1-электролитов различной природы и концентрации.

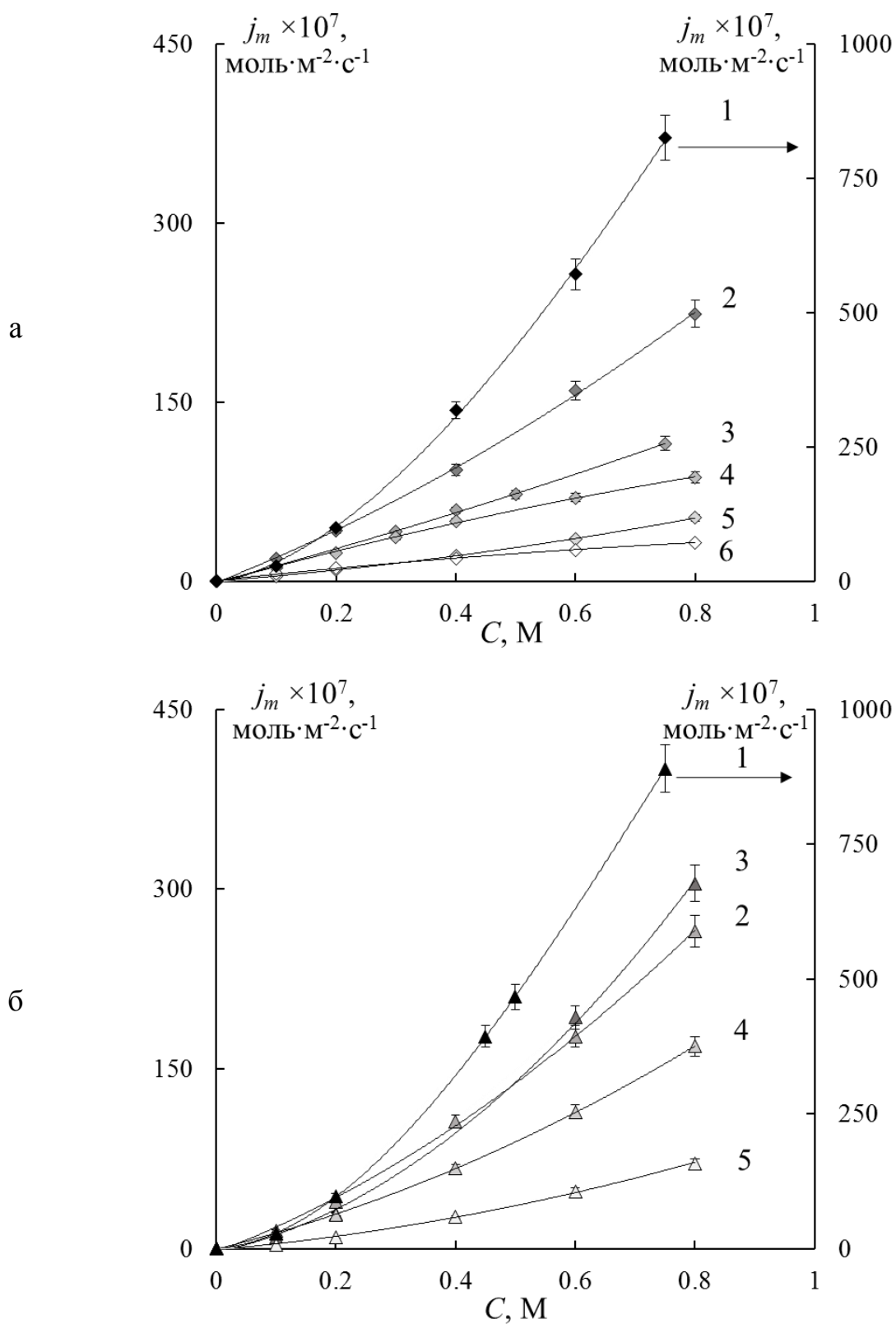


Рисунок 3.12 – Концентрационные зависимости диффузионного потока через мембраны МК-40 (а) и Нафион-425 (б) в растворах бинарных электролитов: 1 – NaOH, 2 – NaCl, 3 – HCl, 4 – NaHCO<sub>3</sub>, 5 – NaHSO<sub>4</sub>, 6 – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>



Известно, что определяющее влияние на диффузионную проницаемость ионообменных мембран оказывает природа коиона. Поэтому, для обеих мембран наиболее высокие значения  $j_m$  отмечены при диффузии растворов NaOH [104, 106]. Близкие значения диффузионных характеристик мембраны МК-40 для растворов кислых солей натрия могут быть связаны с тем, что анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  имеют подобное строение, примерно одинаковую подвижность, и по данным авторов [156] диссоциация этих анионов по второй ступени в мембране не происходит. Природа противоиона, влияние которой можно проследить на примере диффузии электролитов NaCl и HCl, в большей степени отражается на диффузионной проницаемости гетерогенных мембран. Благодаря наличию крупных межгелевых промежутков и микродефектов в их структуре, заполненных раствором электролита, при диффузии HCl протон, движущийся вместе с  $\text{Cl}^-$ -ионом, по-видимому, переносится в составе гидрониевых комплексных ионов  $[\text{H}_7\text{O}_3^+] = [\text{H}^+ \times 3(\text{H}_2\text{O})]$ . В результате этого во всем исследованном диапазоне концентраций величина  $j_m$  для растворов HCl меньше, чем для NaCl. В перфторированных мембранах в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов сохраняется такая же закономерность. Однако при  $C > 0.5$  М имеет место обращение зависимости: величина  $j_m$  для HCl становится выше, чем для NaCl. Подобный эффект наблюдался также в работе [38] при экспериментальном и теоретическом исследовании диффузионной проницаемости перфторированных мембран МФ-4СК, отлитых из раствора полимера в изопропанол. Причиной этого может являться перестройка гидрониевого комплексного иона  $[\text{H}_7\text{O}_3^+] = [\text{H}^+ \times 3(\text{H}_2\text{O})]$  в  $[\text{H}_5\text{O}_2^+] = [\text{H}^+ \times 2(\text{H}_2\text{O})]$ , происходящая из-за снижения влагоемкости перфторированной мембраны с увеличением концентрации раствора [156].

Обработка концентрационных зависимостей потоков электролитов в билогарифмических координатах позволяет определить параметр  $\beta_j$ , который необходим для расчета модельных параметров  $G$  и  $\alpha$  по уравнениям (1.16) и (1.17). Транспортно-структурные параметры мембран МК-40 и Нафион-425 в

растворах электролитов различной природы приведены в таблице 3.8. Из таблицы видно, что на конфигурацию формирующегося внутри мембраны концентрационного профиля и, как следствие, на величину параметра  $\beta_j$ , оказывает влияние природа как противо-, так и коионов. В гетерогенных мембранах МК-40 величина данного параметра в большей степени зависит от природы коиона и его подвижности, чем от противоиона. Обращает на себя внимание тот факт, что для мембраны МК-40 в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  значения параметра  $\beta_j$  меньше 1 (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Транспортно-структурные параметры мембран МК-40 и Нафион-425 в растворах 1:1 валентных электролитов

Мембрана	Раствор	$\beta_j$	$G \times 10^{16},$ $\frac{\text{м}^5}{\text{МОЛЬ} \times \text{с}}$	$f_2$	$\alpha$
МК-40	NaOH	1.68	470	0.15	0.24
	NaCl	1.19	8.02	0.14	0.37
	HCl	1.14	0.10	0.26	0.19
	LiCl	1.22	4.34	0.16	0.35
	KCl	1.21	8.44	0.16	0.34
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1.17	5.16	0.16	0.33
	CsCl	1.24	17.2	0.15	0.36
	$\text{NaHCO}_3$	1.10	0.32	0.10	0.43
	$\text{NaHSO}_4$	1.16	0.14	0.17	0.14
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	0.78	-	0.16	0.28
Нафион-425	NaOH	1.75	553	0.08	0.27
	NaCl	1.36	50.51	0.06	0.48
	HCl	1.69	79.13	0.16	0.12
	LiCl	1.31	13.40	0.07	0.43
	KCl	1.47	56.60	0.06	0.42
	$\text{NaHCO}_3$	1.25	15.52	0.05	0.53
	$\text{NaHSO}_4$	1.48	7.07	0.12	0.25

Это не позволяет рассчитать параметр  $G$  по формуле (1.16), что указывает на ограниченную применимость теории обобщенной проводимости к описанию диффузионной проницаемости мембран в том случае, когда в мембране формируется вогнутый концентрационный профиль. В случае гомогенной мембраны Нафион-425 параметр  $\beta_j$  для всех электролитов выше по сравнению с мембраной МК-40. Это означает, что на форму концентрационного профиля, формирующегося внутри мембраны, оказывает влияние не только природа противоионов, но и структурная неоднородность ионообменного материала.

Для нахождения транспортно-структурных параметров мембран помимо концентрационной зависимости диффузионного потока электролита необходимо было получить также концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны (рис. 3.13).

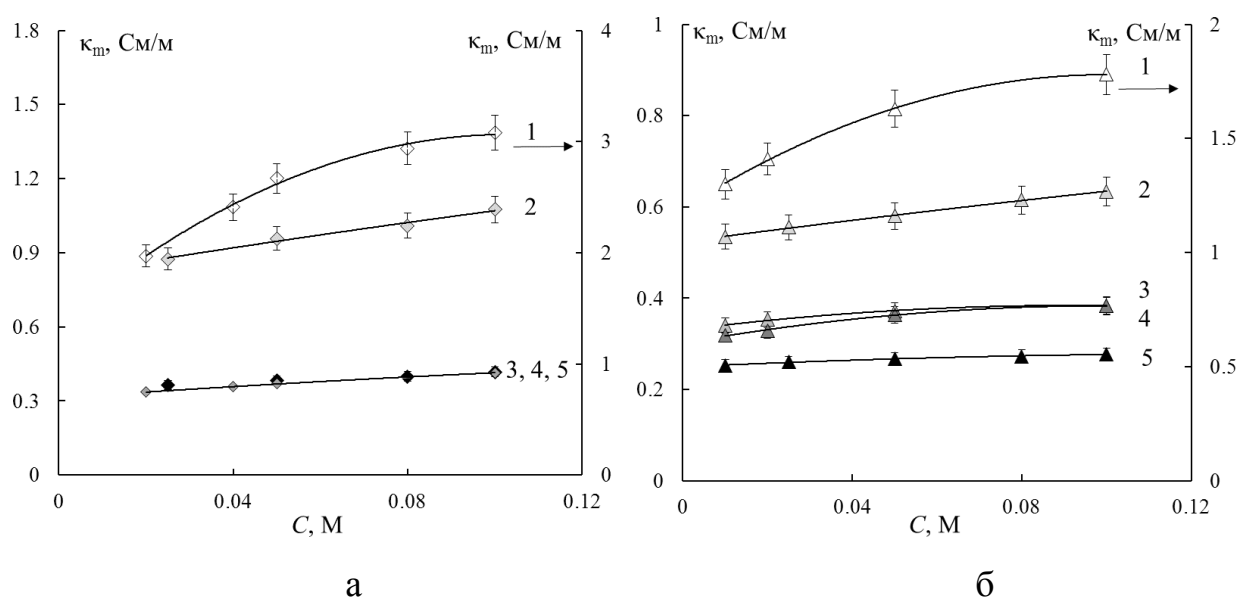


Рисунок 3.13 – Концентрационные зависимости электропроводности мембран МК-40 (а) и Нафион-425 (б) в растворах бинарных электролитов: 1 – HCl, 2 – NaHSO<sub>4</sub>, 3 – NaCl, 4 – NaOH, 5 – NaHCO<sub>3</sub>

Как видно из рис. 3.13, электропроводность как гетерогенной, так и гомогенной мембраны определяется ее ионной формой. Более высокие значения электропроводности мембран МК-40 и Нафион-425 в растворе NaHSO<sub>4</sub> связаны с частичной диссоциацией аниона HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> в растворе

(константа диссоциации  $K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ ), в результате чего мембраны находятся в смешанной  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -форме. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными [63, 160, 190] и подтверждают определяющее влияние природы противоиона на электропроводность мембраны и коиона – на ее диффузионную проницаемость.

Анализ значений структурных параметров  $f_1$  и  $f_2$  показывает, что объемная доля фазы межгелевого раствора в гомогенной перфторированной мембране Нафион-425 значительно ниже, чем в гетерогенном образце МК-40 в аналогичной ионной форме. Обращает на себя внимание увеличение параметра  $f_2$  при переходе мембран из  $\text{Na}^+$ - в  $\text{H}^+$ -форму. Данный эффект подробно обсуждается в разделе 3.3.2. Более высокие значения параметра  $f_2$  у мембран разных структурных типов в растворе  $\text{NaHSO}_4$  по сравнению с другими растворами солей указывает на нахождение мембран в этом растворе в смешанной  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -форме.

Как видно из таблицы 3.8, величина параметра  $G$ , характеризующего диффузионную проницаемость гелевой фазы мембраны, зависит не только от природы коиона, но и от природы противоиона, структурного типа мембраны и обменной емкости последней. Вследствие более высокой обменной емкости гетерогенной мембраны МК-40 диффузионная проницаемость ее гелевой фазы значительно ниже, чем у мембраны Нафион-425. Следовательно, в гетерогенной мембране диффузия электролита протекает, главным образом, через межгелевые промежутки, объемная доля которых в 3 раза выше, чем в мембране Нафион-425.

Приведенные в таблице 3.8 транспортно-структурные параметры были использованы для расчета дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости исследованных мембран по уравнению (1.15). Полученные значения  $P_m^*$  представлены на рисунке 3.14 в виде сплошных линий. На этом же рисунке точками, которые соединены пунктирными линиями, показаны результаты расчета величины  $P_m^*$  по уравнению (3.4).

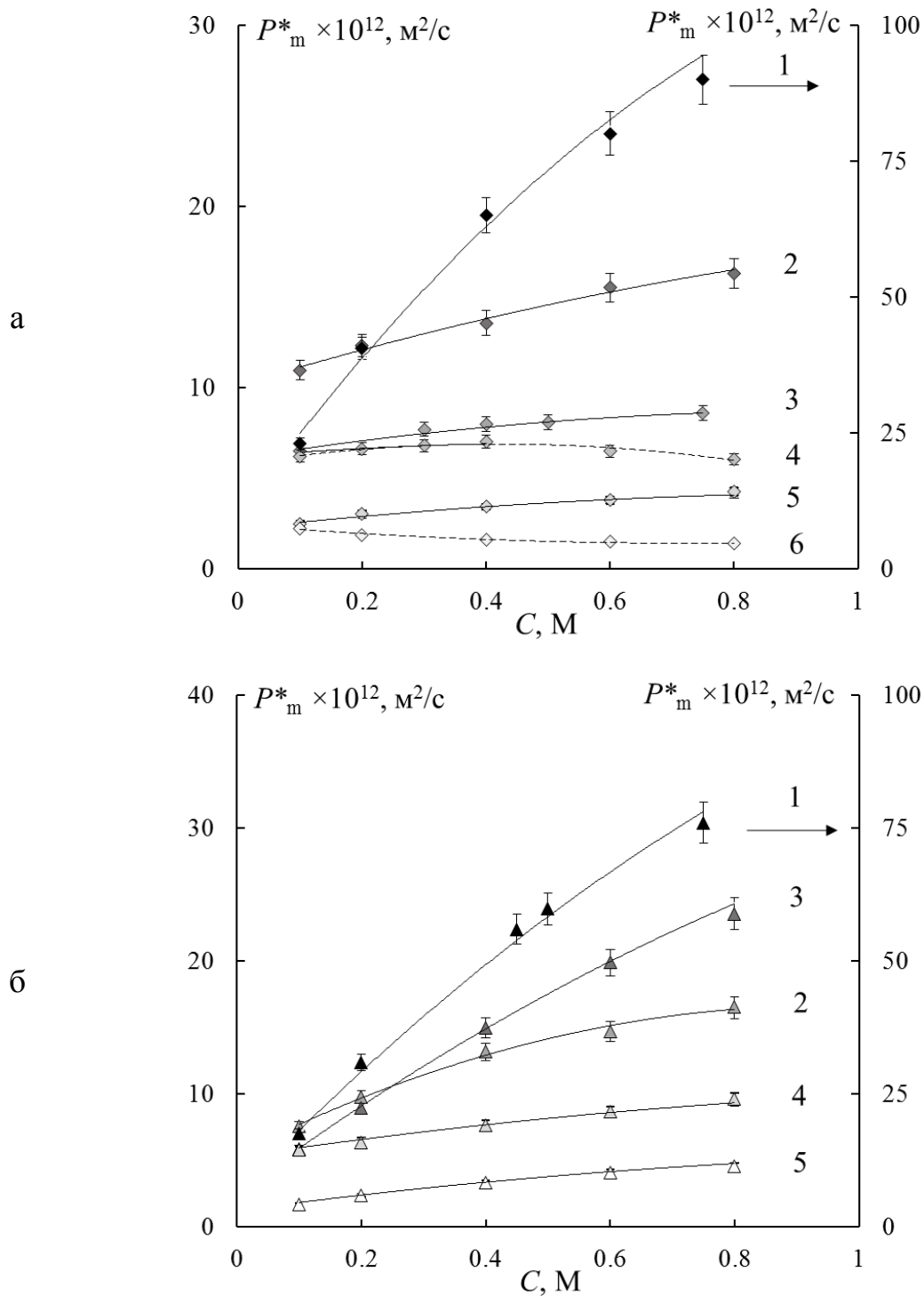


Рисунок 3.14 – Концентрационные зависимости дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах бинарных электролитов, рассчитанные по уравнениям (1.15) (сплошные линии) и (3.4) (точки, соединенные пунктирными линиями), для мембран МК-40 (а) и Нафион-425 (б): 1 – NaOH, 2 – NaCl, 3 – HCl, 4 – NaHCO<sub>3</sub>, 5 – NaHSO<sub>4</sub>, 6 – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Как видно из рисунка, результаты расчетов по модели с погрешностью, не превышающей 5%, совпадают с результатами, рассчитанными на основе экспериментальной концентрационной зависимости диффузионного потока электролита через мембрану в воду. Не представилось возможности рассчитать величину  $P_m^*$  по уравнению (1.15) для мембраны МК-40 в растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , поскольку в этом случае значения параметра  $\beta_j$  меньше 1 (таблица 3.8). Такой ход зависимости как правило наблюдается в растворах слабых электролитов [189]. По данным работы [250] концентрационная зависимость диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворах кислых солей имеет нисходящий ход, обусловленный диссоциацией анионов по второй ступени из-за более высокой ионной силы раствора внутри мембраны, в результате чего через мембрану переносится многозарядный, а не однозарядный анион.

### **3.2.3 Диффузионная проницаемость мембран с растворах несимметричных электролитов**

В качестве несимметричных электролитов использовались растворы  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Как и в случае однозарядных ионов, уменьшение радиуса иона в гидратированном состоянии в ряду  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  приводит к закономерному снижению гидратных характеристик  $W$  и  $n$  как гомогенных, так и гетерогенных мембран (таблица 3.7). При этом интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран линейно возрастают в этом же ряду хлоридов щелочноземельных металлов (рис. 3.11б). Корреляция в изменении величин  $P_m$ ,  $D$  и  $D_+^0$  с уменьшением радиуса иона в гидратированном состоянии наблюдается как для гетерогенной мембраны на полистирольной матрице, так и для гомогенной перфторированной мембраны.

Удельная электропроводность гетерогенной мембраны, как и электропроводность растворов, мало изменяется при переходе от  $\text{Mg}^{2+}$  к  $\text{Ca}^{2+}$

(таблица 3.7). В то же время электропроводность перфторированной мембраны при этом понижается, что является следствием дегидратации мембраны в форме двухзарядных ионов. Существенное снижение электропроводности обеих мембран наблюдается в растворе  $BaCl_2$ , что связано с образованием ион-дипольного ассоциата сульфогруппа – противоион бария в фазе мембраны.

Выявленные закономерности в изменении величин  $P_m$  и  $\kappa_m$  в зависимости от радиуса и заряда противоиона (рисунок 3.11, таблица 3.7) подтверждают существенное влияние природы противоиона не только на удельную электропроводность, но и на диффузионную проницаемость ионообменных мембран разных структурных типов.

На рис. 3.15 представлены концентрационные зависимости диффузионного потока растворов несимметричных электролитов различной природы через сульфокатионитовые мембраны МК-40, Нафион-425 и МФ-4СК-101. Как и следовало ожидать, наименьшие значения  $j_m$  наблюдаются при диффузии растворов, содержащих двух- и трехзарядные коионы. Особенно низкими диффузионными характеристиками обладает мембрана МФ-4СК-101, предназначенная для использования в хлорно-щелочном электролизе. Более низкие значения диффузионной проницаемости этой мембраны по сравнению с зарубежным аналогом Нафион-425 отмечались также авторами [192]. Найденные из концентрационных зависимостей потоков несимметричных электролитов значения параметра  $\beta_j$  приведены в таблице 3.9.

Как видно из представленных данных, при диффузии несимметричных электролитов через мембрану МК-40 практически во всех случаях, за исключением растворов  $MgCl_2$  и  $Na_3PO_4$ , параметр  $\beta_j$  меньше 1. Это означает, что при диффузии этих электролитов внутри гетерогенной мембраны формируется вогнутый концентрационный профиль, и интегральный коэффициент ее диффузионной проницаемости с ростом концентрации раствора уменьшается.

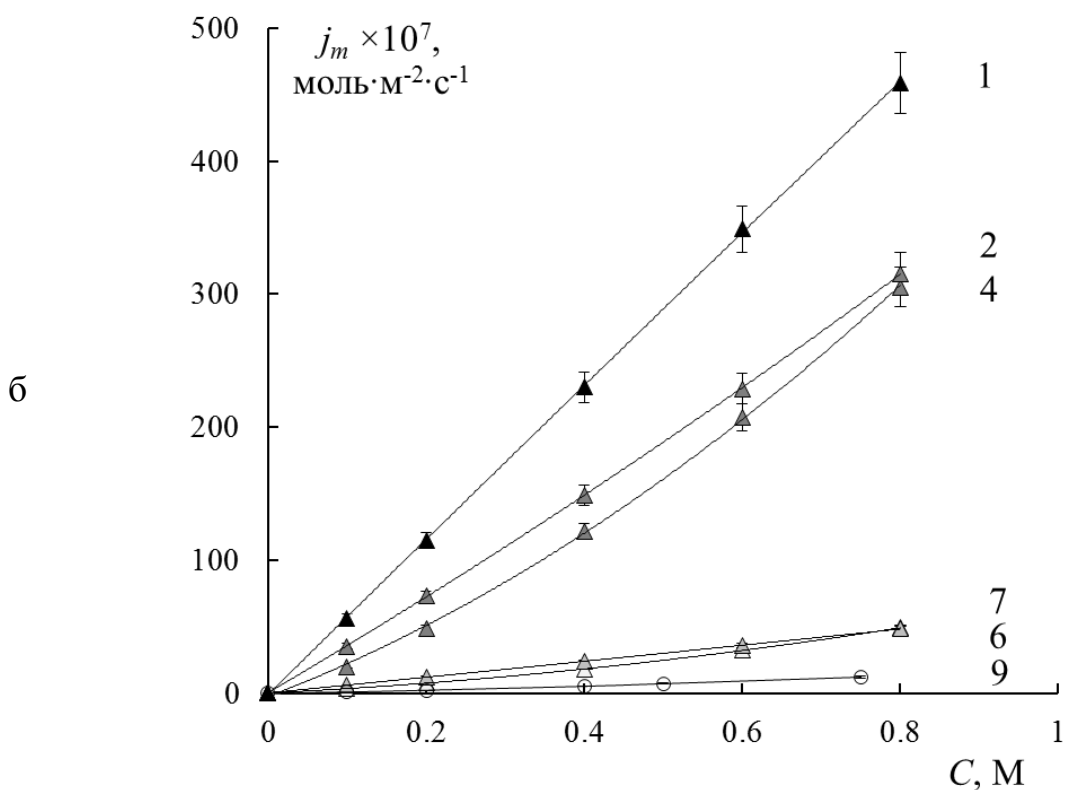
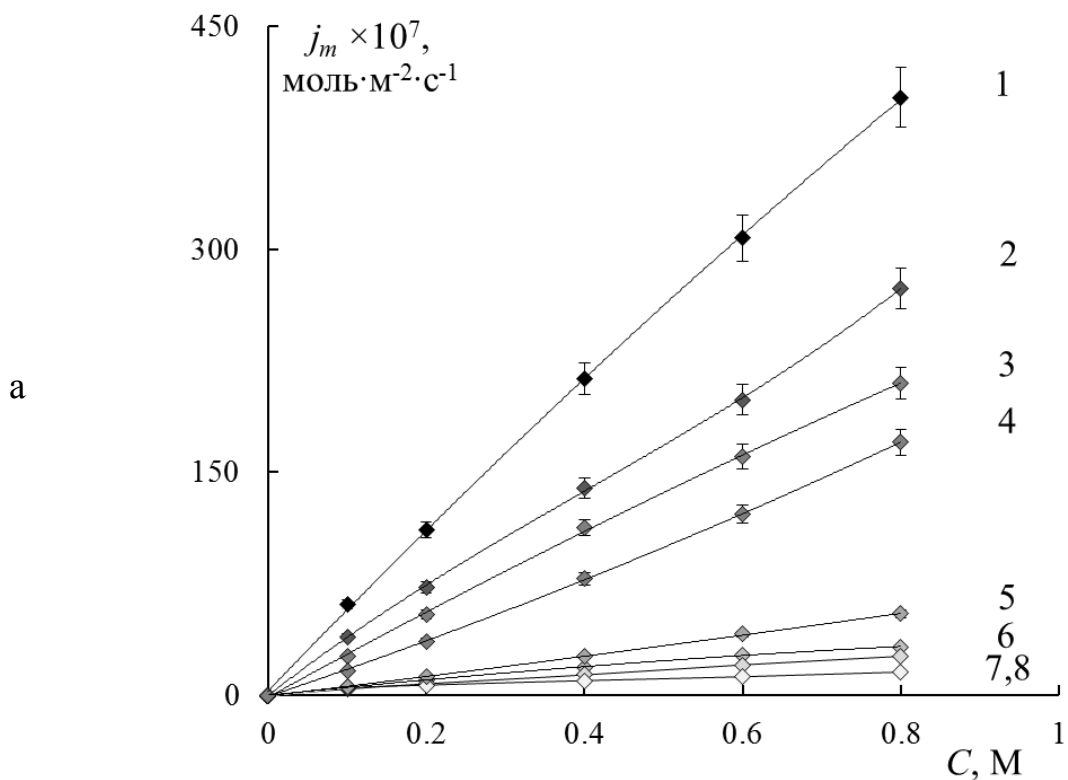


Рисунок 3.15 – Концентрационные зависимости диффузионного потока через мембраны МК-40 (а) и Нафион-425 (б) в растворах несимметричных электролитов: 1 – BaCl<sub>2</sub>, 2 – CaCl<sub>2</sub>, 3 – MgCl<sub>2</sub>, 4 – NaCl, 5 – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 6 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 8 – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 9 – МФ-4СК-101 в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
На оси абсцисс указана молярная концентрация эквивалентов



Таблица 3.9 – Транспортно-структурные параметры мембран МК-40 и Нафион-425 в растворах несимметричных электролитов

Мембрана	Раствор	$\beta_j$	$G \times 10^{16},$ $\frac{\text{м}^5}{\text{МОЛЬ} \times \text{с}}$	$f_2$	$\alpha$
МК-40	MgCl <sub>2</sub>	1.05	0.21	0.18	0.37
	CaCl <sub>2</sub>	0.93	-	0.16	0.43
	BaCl <sub>2</sub>	0.91	-	0.17	0.46
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.88	-	0.21	0.25
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.87	-	0.20	0.27
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.56	-	0.15	0.30
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.09	0.05	0.16	0.30
Нафион-425	CaCl <sub>2</sub>	1.05	2.25	0.07	0.58
	BaCl <sub>2</sub>	1.01	0.43	0.07	0.64
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.01	$5 \times 10^{-5}$	0.13	0.32
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.31	0.60	0.17	0.22
МФ4СК-101	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.34	2.24	0.01	0.55

Кроме того, значения параметра  $\beta_j \leq 1$  исключают возможность расчета модельных параметров  $G$  и  $\alpha$  по уравнениям (1.16) и (1.17) для последующей оценки дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости этих электролитов в рамках теории обобщенной проводимости. Для перфторированных мембран подобных эффектов не наблюдалось: для всех исследованных электролитов параметр  $\beta_j > 1$ .

Необходимые для нахождения транспортно-структурных параметров концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран представлены на рис. 3.16. Из рисунка видно, что электропроводность и гетерогенной, и гомогенной мембраны, как и в случае простых электролитов, в большей степени определяется природой противоиона и практически не зависит от природы коиона.

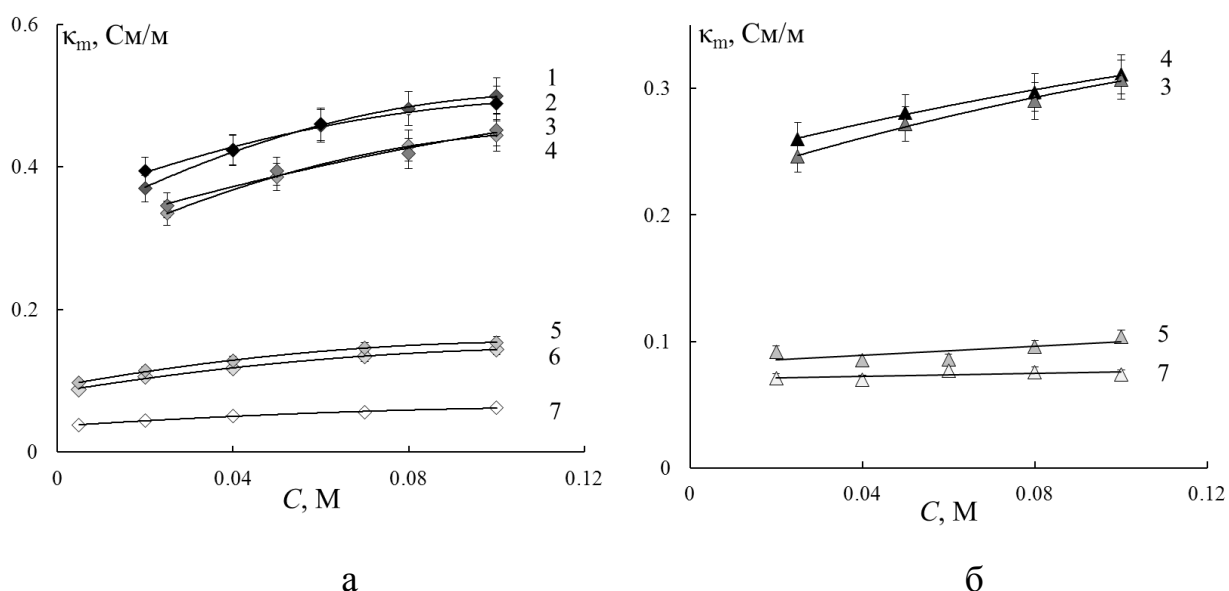


Рисунок 3.16 – Концентрационные зависимости электропроводности мембран МК-40 (а) и Нафион-425 (б) в растворах несимметричных электролитов: 1 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 2 –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5 –  $\text{CaCl}_2$ , 6 –  $\text{MgCl}_2$ , 7 –  $\text{BaCl}_2$

На рис. 3.17 в виде сплошных линий представлены результаты расчета  $P_m^*$  по уравнению (1.15) с использованием транспортно-структурных параметров, а точками показаны результаты расчета величины  $P_m^*$  по уравнению (3.4). Как видно из рисунка, совпадение результатов достаточно хорошее. Однако для гетерогенной мембраны МК-40 расчет  $P_m^*$  по уравнению (1.15) выполнен только для электролитов, в которых интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны увеличивается с ростом концентрации. В случае несимметричных электролитов понижающийся характер концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости этой мембраны встречается намного чаще [190, 250]. Для перфторированной мембраны Нафион-425 как в растворах бинарных, так и несимметричных электролитов результаты расчетов по модели с погрешностью, не превышающей 5%, совпадают с результатами, рассчитанными по уравнению (3.4) без использования представлений о структурной организации мембраны.

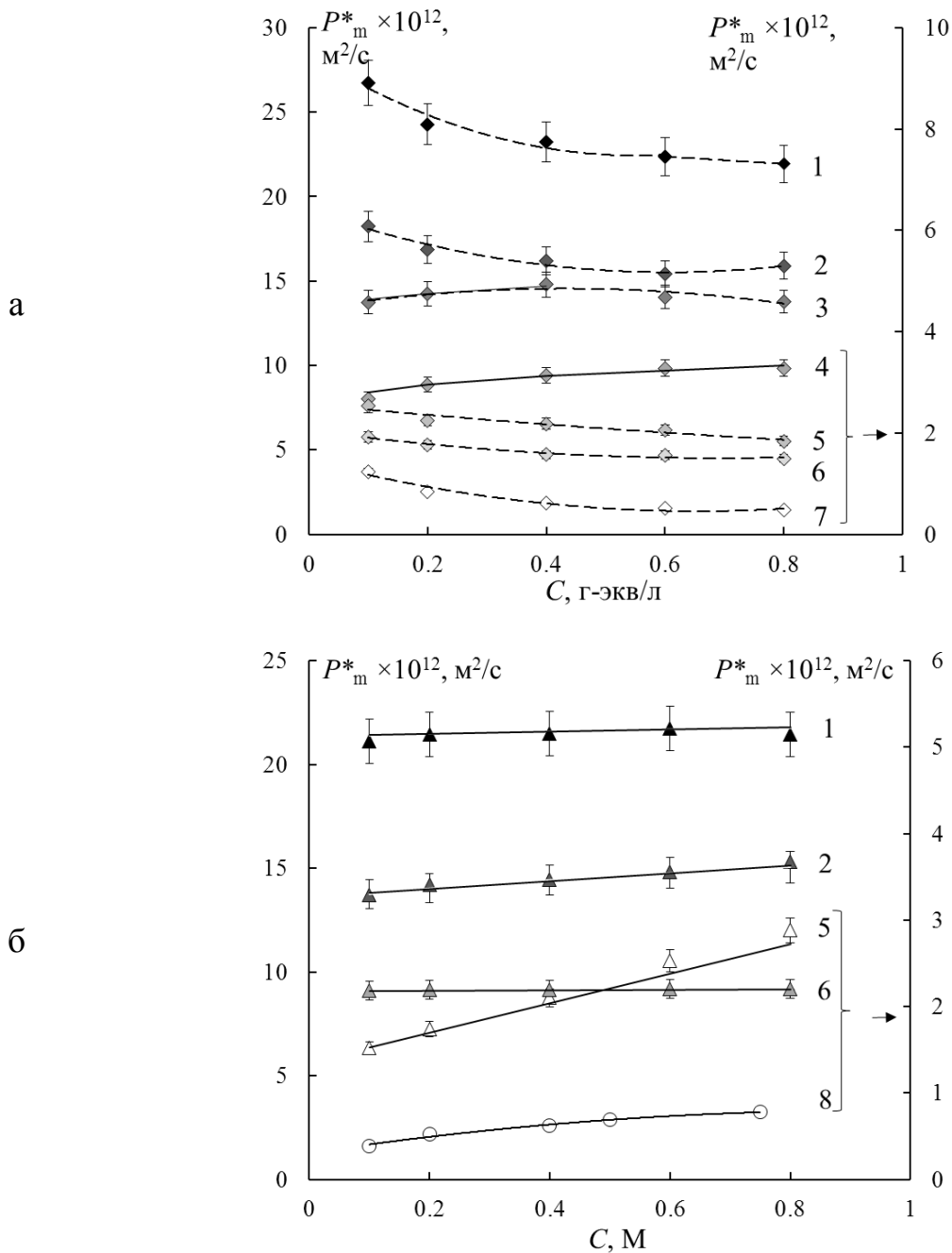


Рисунок 3.17 – Концентрационные зависимости дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах несимметричных электролитов, рассчитанные по уравнениям (1.15) (сплошные линии) и (3.4) (точки, соединенные пунктирными линиями), для мембран МК-40 (а) и Нафион-425 (б): 1 –  $\text{BaCl}_2$ , 2 –  $\text{CaCl}_2$ , 3 –  $\text{MgCl}_2$ , 4 –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 7 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 8 – мембрана МФ-4СК в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . На оси абсцисс указана молярная концентрация эквивалентов

Таким образом, теория обобщенной проводимости может быть использована для оценки дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран в тех случаях, когда угловой наклон зависимости диффузионного потока от концентрации в билогарифмических координатах больше 1, а интегральный коэффициент диффузионной проницаемости увеличивается с ростом концентрации диффундирующего раствора электролита.

### **3.3 Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной МК-40**

Изучение сорбции сильных электролитов ионообменными материалами является фундаментальной задачей химии ионного обмена. Исследование способности ионообменных мембран поглощать сверхэквивалентное количество электролита, начатое в работах Доннана, Глюкауфа и др. [42, 204, 215, 237], не утратило своей актуальности и в настоящее время [18, 41, 97, 161, 170, 188, 241, 258]. Это связано с развитием электромембранной технологии очистки природных вод и разделения многокомпонентных растворов, поскольку сорбция сильных электролитов оказывает существенное влияние на электротранспортные свойства ионообменных мембран, особенно на их селективность.

Для количественной характеристики необменной сорбции электролита мембраной используют константу Доннана ( $K_D$ ), однако информация о ее величине для ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы ограничена, поскольку экспериментальное определение этой характеристики связано с методическими трудностями. В то же время знание величины  $K_D$  необходимо для теоретической оценки не только сорбции ионов из водных растворов электролитов, но и транспортных свойств ионообменных мембран. Так, например, константа Доннана является одним из шести основных параметров микрогетерогенной модели, позволяющей рассчитать удельную электропроводность и диффузионную проницаемость

ионообменной мембраны в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов [174, 222]. Однако при выполнении расчетов авторы вынуждены использовать произвольные значения константы Доннана, что снижает точность полученных величин [228, 230].

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование необменной сорбции электролитов различной природы сульфокатионитовой мембраной МК-40 и определение константы Доннана в рамках двухфазной микрогетерогенной модели строения ионообменной мембраны.

### 3.3.1 Оценка константы Доннана в рамках микрогетерогенной модели

Согласно двухфазной микрогетерогенной модели, концентрация необменно сорбированного электролита в мембране ( $C^*$ ) может быть представлена уравнением [178, 225, 265]:

$$C^* = f_1 \bar{C} + f_2 C, \quad (3.5)$$

где  $\bar{C}$  и  $C$  – концентрации равновесного раствора в гелевой фазе и межгелевых промежутках.

Известно, что соотношение Доннана для мембраны в целом не выполняется [42], однако оно справедливо для гелевой фазы, и в области разбавленных растворов ( $C \ll \bar{Q}$ ) может быть представлено в виде аппроксимации:

$$\bar{C} = \frac{K_D^{|z_2|}}{\bar{Q}^{|z_2/z_1|}} C^{1+|z_2/z_1|} \quad (3.6)$$

Подстановка уравнения (3.6) в выражение (3.5) и последующее деление обеих частей полученного соотношения на  $C$  приводит к уравнению (1.18), приведенному выше. С учетом зарядов противоионов уравнение (1.18) принимает вид для 1:1-валентных электролитов:

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D}{\bar{Q}} C + f_2, \quad (3.7)$$

и 2:1 валентных электролитов:

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D}{Q} C^{1/2} + f_2. \quad (3.8)$$

Анализ уравнений (3.7) и (3.8) показывает, что для нахождения  $K_D$  с помощью микрогетерогенной модели необходимо:

- экспериментальные данные по необменной сорбции электролита мембраной представить в координатах  $C^*/C - C$  для 1:1 и  $C^*/C - C^{1/2}$  для 2:1 валентного электролита;

- путем экстраполяции  $C^*/C$  на  $C=0$  определить объемную долю межгелевых промежутков  $f_2$ ;

- определить объемную долю гелевой фазы ( $f_1$ ) и рассчитать ее обменную емкость;

- из тангенса угла наклона прямой линии, зная параметры  $f_1$  и  $\bar{Q}$ , рассчитать  $K_D$ .

Описанный алгоритм использовался в настоящей работе для нахождения константы Доннана и объемной доли равновесного раствора в фазе мембраны.

### **3.3.2 Экспериментальное изучение необменной сорбции электролита мембранами**

Объектом исследования являлась гетерогенная сульфокатионитовая мембрана МК-40. Исследование влияния природы и заряда противоионов на необменную сорбцию электролита мембраной МК-40 было выполнено в растворах хлорида и гидроксида натрия, соляной кислоты и хлоридов магния, кальция и бария. Концентрация используемых растворов электролитов варьировалась от 0.2 до 1.0 моль-экв/л.

Эксперименты по необменной сорбции электролита проводили в статических условиях без разделения фаз раствора и мембраны. Объемное соотношение мембраны и раствора составляло 1:3. Контроль установления

равновесия осуществляли кондуктометрическим методом с помощью специально изготовленной ячейки-пипетки с платинированными платиновыми электродами. Равновесие в системе мембрана – раствор считалось достигнутым, если значение сопротивления раствора над мембраной оставалось постоянным в течение суток.

Плотность набухших образцов мембраны определялась на основании измерения их массы и линейных размеров. Физико-химические характеристики мембраны МК-40 представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Физико-химические характеристики сульфокатионитовой мембраны МК-40 в 0.1 моль-экв/л растворах различных электролитов

Мембрана	Раствор	$\rho,$ $\frac{z_{sw}}{cm^3}$	$Q,$ $\frac{mmоль}{cm^3_{sw}}$	$W,$ %	$n,$ $\frac{mольH_2O}{mольSO_3^-}$
МК-40	HCl	1.09	1.61	37.2	14.0
	NaOH	1.17	1.73	32.3	12.1
	NaCl	1.11	1.64	32.2	12.1
	MgCl <sub>2</sub>	1.14	2.06	31.1	9.5
	CaCl <sub>2</sub>	1.35	2.44	30.4	9.3
	BaCl <sub>2</sub>	1.45	2.62	20.6	6.3

Значения удельной электропроводности мембраны в растворах электролитов различной природы и концентрации определялись на основании измерения ее электрического сопротивления ртутно-контактным методом. Полученные концентрационные зависимости электропроводности мембраны использовались для расчета объемных долей проводящих фаз ( $f_1$  и  $f_2$ ) в рамках двухфазной микрогетерогенной модели.

Экспериментально полученные зависимости концентрации необменно поглощенного мембраной электролита от концентрации равновесного раствора различной природы приведены на рис. 3.18. Как видно из рисунка, в случае 1:1 валентных электролитов переход мембраны из Na<sup>+</sup>- в H<sup>+</sup>-форму при

сохранении общего коиона  $\text{Cl}^-$  приводит к незначительному увеличению сорбции электролита, а замена коиона  $\text{Cl}^-$  на анион гидроксила  $\text{OH}^-$  увеличивает сорбцию практически в 1.5 раза. Это подтверждает известный факт, что природа коиона оказывает существенное влияние на сорбцию электролита [178]. Из рисунка 3.18 также видно, что количество сорбированного электролита зависит как от природы ко- и противоионов, так и заряда последнего. Образование при этом мало диссоциирующего комплекса фиксированный ион-противоион приводит к снижению обменной емкости мембраны и, как следствие, уменьшению доннановского исключения коионов из ее гелевой фазы.

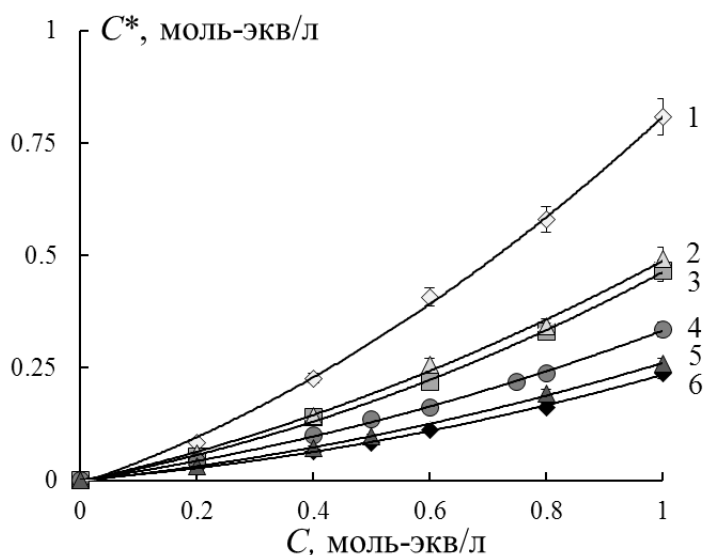


Рисунок 3.18 – Зависимость концентрации сорбированного мембраной электролита от концентрации равновесного раствора: 1 –  $\text{BaCl}_2$ , 2 –  $\text{CaCl}_2$ , 3 –  $\text{MgCl}_2$ , 4 –  $\text{NaOH}$ , 5 –  $\text{HCl}$ , 6 –  $\text{NaCl}$

Переход мембраны МК-40, находящейся в  $\text{Na}^+$ - или  $\text{H}^+$ -форме, в форму двухзарядных противоионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  сопровождается резким увеличением концентрации сорбированного электролита. Особенно высокие значения величины  $C^*$  наблюдаются при сорбции мембраной раствора хлорида бария. Причиной данного эффекта может являться специфическое взаимодействие сульфогрупп мембраны с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . До сих пор дискуссионным остается вопрос о возможности учета структурной



неоднородности ионообменных материалов с помощью параметра  $Z$  в уравнении Глюкауфа для 1:1 валентного электролита:

$$m^* = K_G m^{2-Z}, \quad (3.9)$$

где  $m^*$ ,  $m$  – моляльные концентрации электролита в мембране и растворе;  $K_G$  – константа Глюкауфа. По мнению Глюкауфа, параметр  $Z$  учитывает неоднородность распределения ионогенных групп в мембране. В работе [209] показано, что замена в уравнении (3.9) моляльной концентрации на молярную не приводит к возникновению ошибок при определении параметра  $Z$ :

$$C^* = KC^{2-Z}, \quad (3.10)$$

где  $C^*$  – молярная концентрация электролита в мембране;  $K = W\rho(\omega_{\text{sol}}\rho_s)^{Z-2}K_G$ ;  $\omega_{\text{sol}}$  – массовая доля воды в растворе (кг  $\text{H}_2\text{O}$ /кг массы);  $\rho$ ,  $\rho_{\text{sol}}$  – плотность мембраны и раствора (кг массы/л).

Из уравнения (3.10) следует, что параметр  $Z$  можно определить из тангенса угла наклона прямой, полученной при обработке экспериментальных значений концентрации сорбированного электролита и концентрации раствора в билогарифмических координатах  $\lg C^* - \lg C$ . Полученные в настоящей работе экспериментальные данные были использованы для оценки параметра  $Z$ . Как видно из рис. 3.19, они хорошо аппроксимируются прямыми линиями с тангенсом угла наклона 1.29 – 1.40. На основании этого были рассчитаны значения параметра  $Z$ , представленные в таблице 3.11. В этой же таблице приведены литературные данные для сульфокатионитовых мембран в растворах электролитов различной природы. Из таблицы видно, что величина параметра  $Z$ , находится в пределах 0.60 – 0.71 и мало зависит от природы равновесного раствора. В монографии [222] подобный анализ был выполнен для ионообменных мембран разных структурных типов.

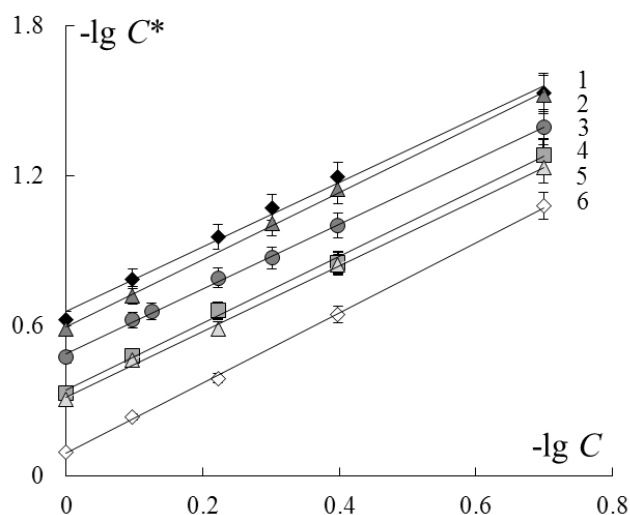


Рисунок 3.19 – Зависимость концентрации раствора электролита в мембране от концентрации равновесного раствора электролита в билогарифмических координатах: 1 – NaCl, 2 – HCl, 3 – NaOH, 4 – MgCl<sub>2</sub>, 5 – CaCl<sub>2</sub>, 6 – BaCl<sub>2</sub>

Было показано, что как для гетерогенных мембран на углеводородной матрице (МК-40 и CRP), так и для гомогенных перфторированных мембран типа Нафион величина параметра  $Z$ , находится в пределах 0.60 – 0.86. Таким образом, величину  $Z$  нельзя считать мерой неоднородности ионообменных мембран. Более адекватно неоднородность ионообменных мембран может быть охарактеризована с помощью параметра  $f_2$ , представляющего собой объемную долю равновесного раствора в фазе мембраны. Определить величину параметра  $f_2$  можно как из данных по удельной электропроводности мембран в растворах электролитов различной концентрации, так и из данных по необменной сорбции.

Таблица 3.11 – Параметр  $Z$  теории Глюкауфа, определенный для мембраны МК-40 в растворах электролитов различной природы

Раствор	HCl	NaOH	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
Уравнение прямой	$y=1.35x+0.59$	$y=1.30x+0.49$	$y=1.29x+0.66$	$y=1.34x+0.34$	$y=1.31x+0.32$	$y=1.41x+0.09$
$Z$	0.65	0.70	0.71	0.66	0.69	0.39

На рис. 3.20 изображены экспериментальные данные по удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах различной природы и

концентрации, обработанные в соответствии с уравнением (1.11) для нахождения параметра  $f_2$  как углового наклона полученных линейных зависимостей.

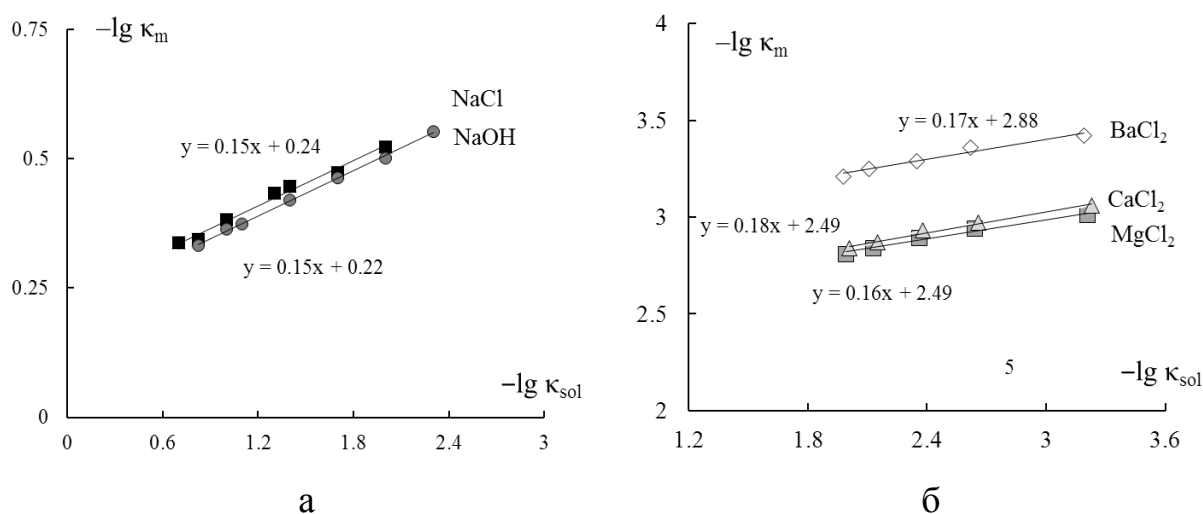


Рисунок 3.20 – Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 от удельной электропроводности равновесных растворов бинарных NaCl, NaOH (а) и тернарных BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (б) электролитов в билогарифмических координатах

На рис. 3.21а, б представлены результаты обработки экспериментальных данных по необменной сорбции растворов электролитов различной природы и концентрации мембраной МК-40 в соответствии с уравнениями (3.7) и (3.8). Величина параметра  $f_2$  находилась из приведенных на рисунках уравнений прямых линий, как отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Для сравнения в таблице 3.12 представлены значения параметра  $f_2$ , найденные из различных экспериментов. Сопоставление величин  $f_2$ , определенных двумя способами, показывает, что результаты по сорбции всегда на 10-20% отличаются от результатов, полученных из данных по удельной электропроводности [160, 269]. Подобный эффект отмечался также авторами [282] при анализе значений параметра  $f_2$ , полученных из данных дифференциальной сканирующей калориметрии, контактной эталонной порометрии и мембранной кондуктометрии.

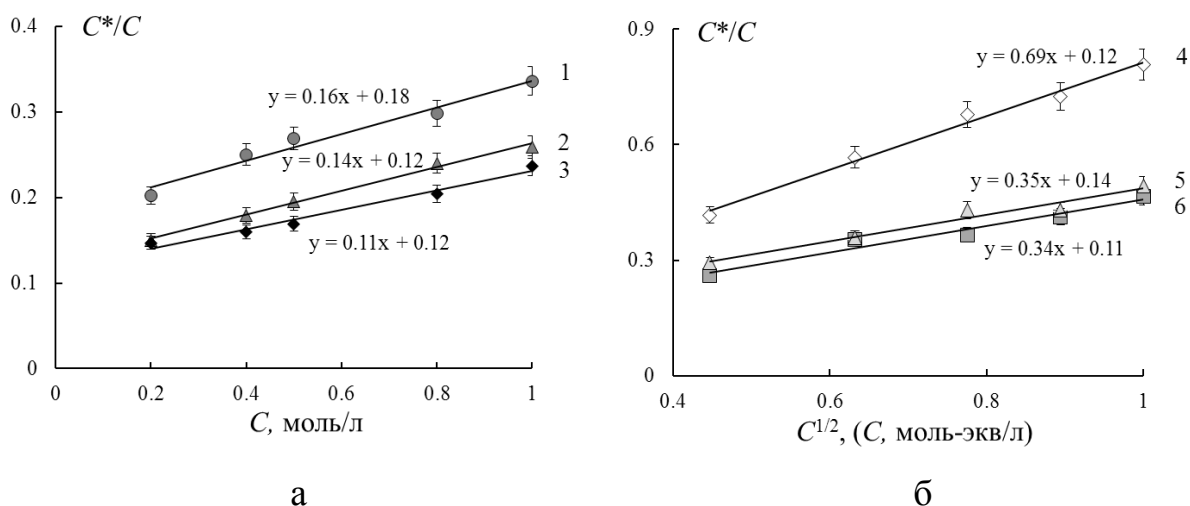


Рисунок 3.21 – Концентрация электролита в мембране, нормированная на концентрацию равновесного раствора электролита, как функция концентрации (а) или квадратного корня из концентрации (б) равновесного раствора электролита: 1 – NaOH, 2 – HCl, 3 – NaCl, 4 – BaCl<sub>2</sub>, 5 – CaCl<sub>2</sub>, 6 – MgCl<sub>2</sub>

Таблица 3.12 – Значения объемной доли межгелевых промежутков и константы Доннана, найденные различными способами

Раствор	$f_2$		$K_D$	
	по уравнению (3.7) или (3.8)	по уравнению (1.11)	по уравнению (3.7) или (3.8)	по уравнению (3.11) при 1 моль-экв/л
HCl	0.12	0.26	0.29	0.01
NaOH	0.18	0.15	0.40	0.44
NaCl	0.12	0.15	0.24	0.22
NaCl [265]	0.11	0.20	0.15	-
MgCl <sub>2</sub>	0.11	0.16	0.59	0.57
CaCl <sub>2</sub>	0.14	0.18	0.67	0.66
BaCl <sub>2</sub>	0.12	0.17	1.36	1.37
NaCl [178, 234]	0.10	0.11	0.12	0.08

Обращает на себя внимание тот факт, что значения параметра  $f_2$  в растворе HCl, найденные из данных по сорбции в 2 раза ниже, чем из данных по электропроводности. Известно, что значения параметра  $f_2$  у различных катионообменных мембран в H<sup>+</sup>-форме, найденные из данных по электропроводности всегда выше, чем для солевых форм мембраны [160, 269, 286]. Они, по-видимому, являются «кажущимся» и обусловлены различным механизмом переноса ионов H<sup>+</sup> и солевыми катионами не только в растворе, но и в мембране. Сделанное предположение подтверждает экспериментально установленное равенство величин параметра  $f_2$ , найденных из данных по необменной сорбции для мембраны в Na<sup>+</sup>- и H<sup>+</sup>-формах (таблица 3.12).

В таблице 3.12 представлены также значения константы Доннана  $K_D$ , найденные с помощью микрогетерогенной модели в соответствии с уравнениями (3.7) или (3.8). Из таблицы видно, что независимо от природы равновесного раствора электролита величина  $K_D$  для мембраны МК-40, как правило, меньше 1. Исключение составляет Ba<sup>2+</sup>- форма мембраны, у которой  $K_D > 1$ . Можно предположить, что избыточная необменная сорбция хлорида бария мембраной происходит в результате резкого снижения обменной емкости ее гелевой фазы за счет специфического взаимодействия фиксированных сульфогрупп с противоионами Ba<sup>2+</sup>.

Сравнивая величины  $K_D$ , полученные для мембраны МК-40 в 1:1 и 2:1 растворах электролитов, можно заключить, что переход от одно – к двух зарядному противоиону приводит к увеличению константы Доннана примерно в 2 раза. В то же время природа противоионов одинакового заряда при фиксированном катионе практически не влияет на сорбционные характеристики мембраны. Обращает на себя внимание тот факт, что замена в мембранной системе электролитов типа 2:1 (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) на электролит 1:2 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) не оказывает существенного влияния на величину  $K_D$ . В то же время переход от раствора хлорида натрия к его гидроксиду приводит к значительному росту концентрации необменно сорбированного электролита мембраной. Полученные результаты свидетельствуют о сложности

теоретического предсказания сорбционной способности ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы и необходимости экспериментального определения величины  $K_D$  в каждом конкретном случае.

Известно [16, 20, 55, 72], что влагоемкость ионообменных мембран оказывает существенное влияние на их транспортные характеристики. Представляло интерес выяснить, влияет ли она и на равновесные свойства ионообменного материала. На рис. 3.22 представлена зависимость  $K_D$  от удельной влагоемкости мембраны ( $n$ ), которая изменяется в зависимости от природы противоиона. Из рисунка видно, что в случае 2-зарядных противоионов величина  $K_D$  уменьшается с ростом удельной влагоемкости мембраны. Однако ее величина мало зависит от влагоемкости мембраны в форме 1-зарядных противоионов. Аналогичный характер имеет и зависимость концентрации сорбированного электролита от удельной влагоемкости исследованных ионных форм мембраны МК-40 (рис. 3.22, кривая 1).

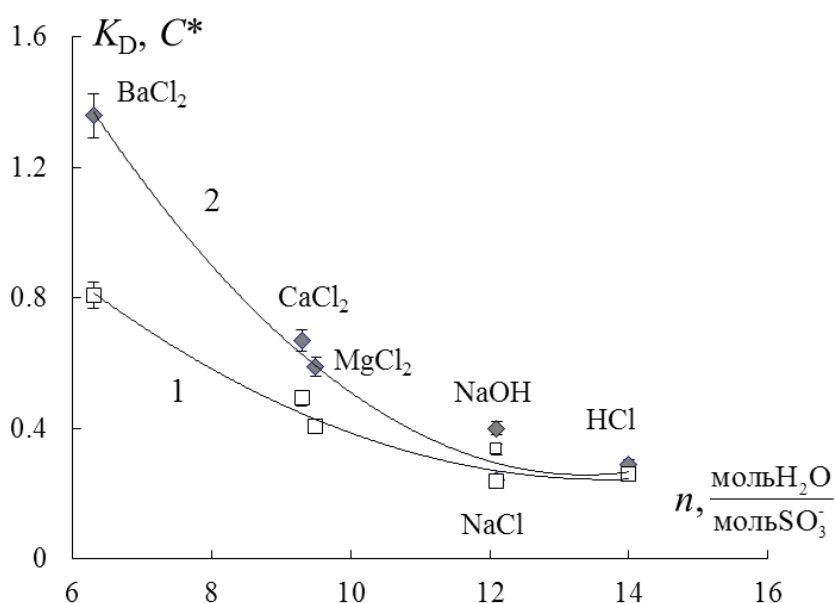


Рисунок 3.22 – Зависимость концентрации сорбированного электролита (кривая 1) и константы Доннана (кривая 2) от удельной влагоемкости исследованных ионных форм мембраны МК-40

С целью упрощения процедуры нахождения  $K_D$ , авторы работы [178] предложили проводить эксперимент по сорбции при одной концентрации электролита, выбранной в интервале 1 – 1.5 моль-экв/л, а параметр  $f_2$

определять из данных по электропроводности мембран. Расчет  $K_D$  в данном случае выполняется по уравнению (1.18), приведенному к виду:

$$K_D^{|z_2|} = \frac{(C^* - f_2 C) \bar{Q}^{|z_2/z_1|}}{f_1 C^{1+|z_2/z_1|}}. \quad (3.11)$$

Результаты вычислений  $K_D$  по уравнению (3.11) для концентрации раствора, равной 1 моль-экв/л, приведены в последней колонке таблицы 3.12. Сопоставление результатов расчетов, выполненных двумя способами: по уравнениям (3.7) или (3.8) и уравнению (3.11), показало, что они совпадают с достаточной степенью точности для всех солевых форм мембраны МК-40. Исключение представляет  $H^+$ -форма мембраны, для которой в случае подстановки в уравнение (3.11) значения параметра  $f_2$ , найденного из данных по удельной электропроводности, получаются значения  $K_D$ , которые значительно отличаются от значений, найденных из сорбционных экспериментов. Это связано с завышенным значением параметра  $f_2$  из-за особого механизма переноса протона. По-видимому, адекватный расчет и объемной доли равновесного раствора в фазе мембраны и, как следствие, константы Доннана для катионообменной мембраны в растворах кислот невозможен. В то же время упрощенный подход к расчету константы Доннана можно успешно использовать для всех солевых форм мембраны.

### **3.4 Оценка коэффициентов диффузии коионов в гелевой фазе мембраны**

Для оценки влияния природы электролита на электродиффузионные и структурные характеристики ионообменных мембран необходимо также знать коэффициенты диффузии противоионов и коионов в геле ( $\bar{D}_i$ ). В настоящее время полный набор модельных параметров, а также транспортно-структурные параметры определены для широкого ряда мембран отечественного и зарубежного производства в растворах NaCl. Для мембран, контактирующих с растворами других электролитов, имеется информация лишь об отдельных

параметрах, как правило, это – электропроводность и объемная доля гелевой фазы [24, 269], а также коэффициенты диффузии противоионов в последней [7, 45, 59, 158]. Имеющихся параметров недостаточно для предварительной оценки эксплуатационных характеристик мембран и для описания явлений электропереноса в электродиализных аппаратах.

В данной работе исследовано влияние природы противоионов на полный набор параметров двухфазной микрогетерогенной модели для сульфокатионитовых мембран различных структурных типов. Для расчета полного набора модельных параметров  $\bar{Q}$ ,  $f_2$ ,  $\alpha$ ,  $\bar{D}_+$ ,  $\bar{D}_-$ ,  $K_D$ , использовали уравнения (1.11), (1.12), (1.14)-(1.18).

В качестве объектов исследования также использовали гетерогенную полистирольную мембрану МК-40 и гомогенную перфторированную мембрану Нафион-425. Физико-химические характеристики исследованных мембран представлены выше в таблице 3.8.

Концентрационные зависимости электропроводности и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран МК-40 и Нафион-425 в растворах NaOH, NaCl и HCl, представленные на рис. 3.13 и 3.14, были использованы для расчета транспортно-структурных параметров микрогетерогенной модели. Найденные параметры исследованных мембран в растворах NaOH, NaCl и HCl приведены в таблицах 3.8, 3.12 и 3.13. Рассчитанные в соответствии с уравнением (1.12) и (1.14) коэффициенты диффузии противоионов в гелевой фазе мембран МК-40 и Нафион-425 также представлены в таблице 3.13. Необходимо отметить, что расчеты указанных коэффициентов были выполнены при следующих допущениях:

- Объемная доля гелевых участков у мембран в H<sup>+</sup>-форме принималась равной ее объемной доле в Na<sup>+</sup>- форме;
- $K_D$ , найденные для систем МК-40/NaOH, МК-40/NaCl и МК-40/HCl были использованы и для расчета коэффициентов диффузии ионов в гелевой фазе мембраны Нафион-425, так как исследованные мембраны имели



близкие значения удельной влагоемкости и моляльной концентрации внутреннего раствора, соответственно равной 4.6 и 4.3 моль/1000 г H<sub>2</sub>O.

Таблица 3.13 – Модельные параметры мембран МК-40 и Нафион-425 в растворах NaOH, NaCl и HCl

Мембрана	Раствор	$\kappa_{iso}$ , См/м	$\bar{D}_+ \times 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /с	$\bar{D}_- \times 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с
МК-40	NaOH	0.33	4.3	239
	NaCl	0.35	4.9	5.6
	HCl	2.9	42	0.08
Нафион-425	NaOH	0.33	6.5	185
	NaCl	0.36	7.4	24.5
	HCl	1.60	33	43.1

Как видно из таблицы 3.13, величина коэффициента диффузии противоионов определяется, главным образом, их природой. Коэффициент диффузии иона H<sup>+</sup> как в растворе, так и в гелевой фазе исследованных мембран практически на порядок превышает коэффициент диффузии иона Na<sup>+</sup>. Причем отношение  $\bar{D}_{H^+} / \bar{D}_{Na^+}$  в гомогенных мембранах с перфторированной матрицей Нафион-425 и Нафион-117 [160] и в гомогенной полистирольной мембране CMS [160] имеет близкие значения: 4.4, 4.0 и 4.9 соответственно. В гетерогенной мембране с полистирольной матрицей МК-40 это отношение равно 8.5.

Анализ коэффициентов диффузии коионов в гелевой фазе мембран, представленных в таблице 3.10, показывает, что они зависят от подвижности как противо-, так и коионов. Отношение  $\bar{D}_{Cl^-}(\text{NaCl}) / \bar{D}_{Cl^-}(\text{HCl})$  в мембранах МК-40 и Нафион-425 равно соответственно 70.0 и 0.6. Обращает на себя внимание также факт, что при переходе от раствора щелочи к раствору кислоты коэффициент диффузии коионов в сшитой полистирольной мембране уменьшается в 3000 раз, а в несшитой перфторированной – в 4 раза. Следовательно, на коэффициенты диффузии коиона в гелевой фазе мембран

МК-40 и Нафион-425, имеющих примерно одинаковую удельную влагоемкость, решающее влияние оказывает структура полимерной матрицы. Установленная закономерность ранее была обнаружена для коэффициентов самодиффузии коионов в мембранах МПФС, полученных из различных растворов и подвергнутых разной термообработке [254].

Таким образом, на основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран и зависимости относительной концентрации необменно сорбированного электролита от его концентрации в равновесном растворе выполнена оценка полного набора параметров микрогетерогенной модели, включающего транспортно-структурные параметры, константу Доннана и коэффициенты диффузии противо- и коионов в гелевой фазе мембраны. Выявлена взаимосвязь природы противо- и коионов с электродиффузионными, структурными и сорбционными характеристиками сульфокатионитовых мембранах.

### **Вывод по главе**

В настоящей работе расширен круг электролитов, для которых выполнена оценка транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной модели проводимости, и показана применимость данного подхода к расчету удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в широком диапазоне концентраций растворов в пределах симбатного изменения свойства мембраны с концентрацией раствора электролита. Показано, что условие постоянства параметров гелевой фазы допустимо для описания удельной электропроводности ионообменных мембран вплоть до 2 М раствора при условии возрастающей концентрационной зависимости, в то время как в случае диффузионной проницаемости данное условие выполняется только в разбавленных и умеренно концентрированных растворах. Подтверждена возможность расчета константы Доннана в растворах широкого круга солей упрощенным способом на основании

экспериментальных данных по сорбции этих растворов мембраной только при одной концентрации электролита 1 моль-экв/л при условии известных значений объемных долей проводящих фаз.

Представленные в данной главе результаты опубликованы в работах [198, 217, 219, 234, 286].

#### **4 Оценка константы равновесия в системе ионообменная мембрана/раствор электролита**

Вопросы описания состояния ионообменного равновесия актуальны не только в связи с широким использованием ионного обмена для целей водоподготовки, но и для оценки селективности ионитов в системах, содержащих два и более сортов противоионов [56, 82, 120, 128, 274]. Количественными характеристиками состояния ионообменного равновесия являются изотерма ионного обмена и константа ионного обмена Никольского, для расчета которых необходима информация о составе равновесного раствора, содержащего два сорта противоионов и общий коион, и содержании каждого сорта противоионов в мембране.

В настоящее время различными авторами предлагаются подходы к расчету неравновесных потоков в электромембранной системе с использованием известных констант равновесия. Достаточно часто при описании электромассопереноса в системе, состоящей из ионообменной мембраны и прилегающих растворов, содержащих различные противоионы, в качестве граничного условия используется наступление ионообменного равновесия. Так в работе [120] рассматривается четырехслойная мембранная система, состоящая из двух диффузионных слоев и бислойной мембраны. Для расчета потоков двух сортов противоионов с общим коионом в такой системе используется уравнение Нернста-Планка при допущении наступления на границе слоев термодинамического равновесия, описываемого константой Никольского и определенной в независимом эксперименте.

Хорошо известно, что коэффициент разделения, найденный непосредственно из эксперимента по изучению ионообменного равновесия, связан с коэффициентом избирательной проницаемости, определяемым из экспериментов по электродиализному разделению двух сортов противоионов, через подвижности ионов в мембране [81, 82, 129]. Коэффициент распределения может быть рассчитан на основании данных по удельной электропроводности мембран в индивидуальных и смешанных растворах,

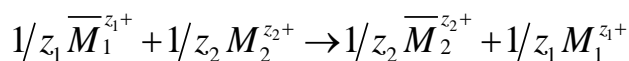
содержащих два сорта противоионов и общий коион, при допущении независимости подвижности иона в фазе мембраны от ее ионного состава и с учетом степени набухания [81]. Изучение проводимости мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (SPEEK) и Neosepta CMX в смешанных ионных формах в различном соотношении ионов  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  показало, что данные зависимости имеют линейный вид, что указывает возможность использования метода кондуктометрии для оценки доли противоионов в мембране [81].

Традиционным методом изучения ионообменного равновесия являются эксперименты по определению состава раствора до и после контакта с мембраной [120, 229]. Константу равновесия определяют из логарифмической формы представления изотермы ионного обмена.

Оригинальный способ определения ионного состава мембраны предложен в работах [63, 269] на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных эквимольных растворах двух электролитов, содержащих общий коион. Этот подход является развитием двухфазной микрогетерогенной модели. Авторами показана возможность расчета константы ионообменного равновесия в системе катионообменная мембрана МК-40 – раствор, содержащий хлорид щелочного металла и соляную кислоту. Однако применимость данного метода для оценки константы ионообменного равновесия в системах, содержащих двухзарядные или крупные органические противоионы, а также для модифицированных мембран ранее не исследовалась. В то же время именно эти вопросы в настоящее время являются наиболее актуальными, поскольку модифицированные мембраны все чаще применяются для переработки растворов сложного состава.

#### 4.1 Подход к оценке соотношения противоионов в мембране на основании мембранной кондуктометрии

Для реакции ионного обмена



уравнение Никольского имеет вид [204]:

$$K_1^2 = \frac{a_2^{-1/z_2} a_1^{1/z_1}}{a_1^{-1/z_1} a_2^{1/z_2}}, \quad (4.1)$$

где  $\overline{a}_i$ ,  $a_i$  – активности ионов сорта  $i$  в фазе мембраны и в растворе, соответственно;  $K_1^2$  – константа ионообменного равновесия.

Принимая коэффициенты активности ионов в мембране равными 1, ввиду невозможности их экспериментального определения, а также учитывая, что концентрация противоионов в мембране определяется главным образом ее обменной емкостью ( $Q$ ), константу Никольского ( $K_1^2$ ) можно записать в виде:

$$\frac{\theta_2^{1/z_2} \overline{C}^{1/z_2 - 1/z_1}}{\theta_1^{1/z_1}} = K_1^2 \frac{C_2^{1/z_2} \gamma_2^{1/z_2}}{C_1^{1/z_1} \gamma_1^{1/z_1}}, \quad (4.2)$$

где  $\theta_i$  – доля обменной емкости мембраны, занятой противоионами сорта  $i$ ,  $\theta_i = \overline{C}_i / \overline{C}$ ;  $\overline{C}$  – общая концентрация противоионов в мембране;  $\gamma_i$  – коэффициенты активности противоионов в растворе. Для смеси растворов бинарных 1:1 электролитов уравнение Никольского принимает вид:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = K_1^2 \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}. \quad (4.3)$$

Полагая, что в исследуемой области концентраций выполняется первое приближение теории Дебая – Хюккеля, уравнение (4.3) можно записать в виде:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = K_1^2 \frac{C_2}{C_1}. \quad (4.4)$$

Данная форма уравнения Никольского традиционно используется для описания состояния ионообменного равновесия.

Для расчета константы равновесия основным экспериментальным затруднением является необходимость оценки ионного состава мембраны. Предлагаемый подход заключается в оценке соотношения противоионов в гелевой фазе мембраны из концентрационных зависимостей ее удельной электропроводности в индивидуальных растворах и их эквимольной смеси. Электропроводности ионообменной мембраны в рамках двухфазной микрогетерогенной модели в индивидуальных растворах электролитов описывается формулами [20, 174]:

$$\kappa_{m,1} = \kappa_{iso}^{f_1} \kappa_{sol,1}^{f_2},$$

$$\kappa_{m,2} = \kappa_{iso}^{f_1} \kappa_{sol,2}^{f_2}.$$

При этом предполагается, что величины  $f_1$  и  $f_2$  не зависят от ионной формы мембраны. Основным допущением данного подхода является предположение, что в смешанном растворе электропроводность мембраны описывается уравнением такого же вида:

$$\kappa_{\Sigma} = \kappa_{iso,\Sigma}^{f_1} \kappa_{sol,\Sigma}^{f_2}.$$

Проводимость мембраны в смешанном растворе в точке изоэлектропроводности равна:

$$\kappa_{iso,\Sigma} = \kappa_{iso,1} \beta_1 + \kappa_{iso,2} \beta_2, \quad (4.5)$$

где  $\kappa_{iso,\Sigma}$ ,  $\kappa_{iso,1}$ ,  $\kappa_{iso,2}$  – электропроводность гелевой фазы ионита в смешанном и индивидуальных растворах ионов сорта 1 и 2;  $\beta_i$  – эквивалентная доля противоионов сорта  $i$  в геле:  $\beta_i = \theta_i = Q_i / Q$ . С учетом того, что  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ , можно получить выражение для расчета эквивалентной доли в мембране одного из противоионов, например,  $\beta_2$ :

$$\beta_2 = \frac{\kappa_{iso,1} - \kappa_{iso,\Sigma}}{\kappa_{iso,1} - \kappa_{iso,2}}. \quad (4.6)$$

Тогда константа ионообменного равновесия для смеси 1:1-валентных катионов принимает вид:

$$K_1^2 = \frac{1/\alpha_2 - 1}{1/\beta_2 - 1}, \quad (4.7)$$

где  $\alpha_i = C_i / C$  – эквивалентная доля катионов сорта  $i$  в растворе;  $C$  – общая концентрация катионов в растворе. Данная формула была ранее получена в работе [269], где показана ее применимость для оценки константы ионообменного равновесия в смеси 1:1-валентных электролитов путем сопоставления рассчитанных по формуле (4.7) и экспериментальных значений констант Никольского, полученных из независимых сорбционных экспериментов.

Для реакции обмена с участием одно- и двухвалентных катионов, уравнение Никольского принимает вид:

$$\frac{\bar{C}_2^{1/2}}{\bar{C}_1} = K_1^2 \frac{C_2^{1/2} \gamma_2^{1/2}}{C_1 \gamma_1}. \quad (4.8)$$

В литературе для расчета константы Никольского используется упрощенная форма уравнения (4.8):

$$\frac{\theta_2^{1/2}}{\theta_1 Q^{1/2} \rho^{1/2}} = K_1^2 \frac{C_2^{1/2}}{C_1}. \quad (4.9)$$

где  $\rho$  – плотность мембраны. Учитывая, что  $\beta_i = \theta_i$ , получим выражение для константы ионообменного равновесия:

$$K_1^2 = \frac{(1/\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_2}) C^{1/2} \gamma_1}{(1/\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_2}) Q^{1/2} \rho^{1/2} \gamma_2^{1/2}}. \quad (4.10)$$

В связи с указанными выше допущениями, данный метод применим в области разбавленных растворов в районе точки изоэлектропроводности, значения которых для различных электролитов необходимы для расчета значений  $\beta_i$ . Использование значений электропроводности мембран в растворах с концентрацией менее 0.1 М, что соответствует области изопробности, позволяет пренебречь доннановской сорбцией электролита мембраной.



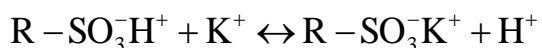
Таким образом основными допущениями предлагаемого подхода являются: выполнение показательного уравнения (1.11) для смешанных растворов; независимость объемной доли гелевой фазы мембраны от ее ионной формы; зависимость электропроводности гелевой фазы только от концентрации и подвижности каждого сорта противоионов, отсутствие коионов в гелевой фазе мембраны.

#### **4.2 Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония**

Следствием высокой селективности ионообменных мембран к органическим противоионам является существенное снижение их электропроводности. Это позволяет использовать метод кондуктометрии для исследования сорбционных явлений мембран в системах с органическими противоионами различного размера. В данной работе в качестве органических ионов были выбраны катион фениламмония ( $\text{ФА}^+$ ), которым насыщается мембрана на первой стадии ее модифицирования полианилином, и ион ТБА<sup>+</sup>, присутствие которого в матрице мембраны вызывает ее максимальную дегидратацию. Синтез полианилина в темплатной матрице перфторированных сульфокатионитовых мембран включает стадию накопления и самоорганизации ионов фениламмония в объеме мембраны [309]. Этот процесс осуществляется двумя путями: за счёт реакции ионного обмена противоионов исходной мембраны на противоионы фениламмония и за счёт необменного поглощения органических противоионов. Изучение ионообменных равновесий даёт возможность определить кажущиеся и истинные константы ионного обмена, коэффициенты распределения ионов между фазой мембраны и раствора, выявить влияние структурных особенностей полимера и природы функциональных групп на ионный состав. Эта информация необходима для прогнозирования эффективности процессов переноса ионов в сепарационных процессах.

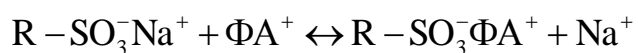
В данной работе изучены сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран в водных растворах, содержащих катионы аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), фенил аммония ( $\text{ФА}^+$ ) и тетрабутиламмония ( $\text{ТБА}^+$ ). Кроме того, исследовано равновесие перфторированной мембраны МФ-4СК с двухкомпонентными растворами анилина в соляной кислоте и анилина в серной кислоте. Представляло интерес привлечь для этих исследований кондуктометрический метод и использовать подход, предложенный ранее для расчёта константы ионного обмена в двухкомпонентных растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты [269].

В работе исследована перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК. Для насыщения мембран МФ-4СК различными азотсодержащими катионами образцы протонной формы мембраны выдерживали в течение суток в водных растворах, содержащих соответствующий катион. Перед приведением в равновесие с образцами исходные растворы титровали раствором гидроксида натрия с помощью микробюретки и определяли концентрацию ионов водорода. Для перевода МФ-4СК в форму катионов аммония и тетрабутиламмония отмытые мембраны в протонной форме выдерживали в 0.01 М растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ , соответственно. Сорбция и ионный обмен катионов из раствора в общем случае протекает по уравнению:



где  $\text{R} - \text{SO}_3^- \text{H}^+$  – мембрана в  $\text{H}^+$ -форме;  $\text{K}^+$  – катионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{ТБА}^+$ . Прирост концентрации ионов водорода в растворах также определялся титрованием. Исходя из этого, определялось количество вещества азотсодержащих катионов, поглощенных мембраной.

При насыщении мембраны МФ-4СК катионами  $\text{ФА}^+$ , ее образцы в натриевой форме выдерживали в эквимольном (0.01 М : 0.01 М) растворе анилина и соляной кислоты. В процессе ионного обмена из фазы мембраны вытесняются ионы  $\text{Na}^+$  катионами фениламмония:

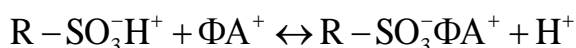


Протонированный анилин фиксируется в фазе мембраны и снижает концентрацию ионов водорода, определяемую в анализируемом после сорбции растворе, по сравнению с исходной. По убыли концентрации ионов  $\text{H}^+$  рассчитывалось содержание ионов  $\text{ФА}^+$  в образцах. Степень насыщения мембран данным ионом рассчитывали по формуле:

$$\theta_{\text{ФА}^+} = Q_{\text{ФА}^+} / Q \quad (4.11)$$

где  $\theta_{\text{ФА}^+}$  – степень насыщения;  $Q_{\text{ФА}^+}$  – количество вещества ионов, поглощенных одним граммом мембраны. Одновременно с ионным обменом может происходить необменная сорбция растворов мембраной. Поэтому перед измерением электропроводности образцы тщательно отмывались дистиллированной водой с контролем ее сопротивления.

Во второй серии экспериментов более детально были изучены термодинамические равновесия мембраны МФ-4СК и смесей анилина с растворами соляной или серной кислоты различных концентраций. Образцы мембран тщательно приводились в равновесие с растворами соляной и серной кислот, а также растворами с переменной концентрацией анилина на фоне 0.1 г-экв/л  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также с эквимольными смесями  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с анилином. Контроль за установлением равновесия осуществлялся по значениям электропроводности растворов над мембранами. При этом использовали допущение, что мембрана при контакте с эквимольными смесями анилина с кислотой переходит в форму ионов фениламмония полностью (гомоионная форма).



А в случае преобладания концентрации кислоты над концентрацией анилина в растворе происходит образование смешанной формы МФ-4СК/ $\text{ФА}^+$ ,  $\text{H}^+$  (гетероионная форма). После установления равновесия с соответствующими растворами исследовалась электропроводность мембран.

Полученные концентрационные зависимости удельной электропроводности гомо- и гетероионных форм использовались для расчета констант ионообменного равновесия в смешанных растворах анилина с HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4.2.1 Сорбционные явления в мембранной системе МФ-4СК/ионы H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ФА<sup>+</sup>, ТБА<sup>+</sup>

Известно, что гидрофобные катионы могут взаимодействовать с гидрофобными участками фторэтиленовых цепей перфторированных мембран [47]. На первой стадии химического синтеза полианилина в матрице перфторированной сульфокатионитовой мембраны она переходит в форму иона ФА<sup>+</sup>. Накопление этих ионов в матрице имеет существенное значение для формирования цепей полианилина под действием окислителя [141, 244, 298]. Исследовано место иона фениламмония в ряду других азотсодержащих ионов с различной степенью гидрофобности и радиусом. В данной работе базовая мембрана исследовалась в следующих ионных формах: H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ФА<sup>+</sup> и ТБА<sup>+</sup>. Характеристики этих катионов приведены в таблице 4.1 [271].

Таблица 4.1 – Характеристики ионов в водном растворе

Ионы	Радиус ( $r_{ст}$ ), Å	Число гидратации ( $h$ )*	Предельная эквивалентная электропроводность $\lambda_0 \times 10^4$ , Ом <sup>-1</sup> × м <sup>2</sup> × моль <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.60	8.0	349.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.48	1.6	73.7
Na <sup>+</sup>	1.54	3.5	50.3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.80**	1.0**	34.6***
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4.94	0-0.05	19.4

\* – числа гидратации катионов приведены для водных растворов хлоридов;

\*\* – величины определены косвенным методом при интерполяции экспериментальных данных;

\*\*\* – значение предельной эквивалентной электропроводности приведено для иона триметилфениламмония.

Полученные данные по обменной емкости, удельной влагоемкости и удельной электропроводности ( $\kappa_m$ ) мембран после сорбции в течение суток были представлены в безразмерном виде, как отношения ( $X/X_0$ ) значений параметра для МФ-4СК в форме данного иона к величине параметра для  $H^+$ -формы. Зависимости этих характеристик от радиуса сорбированного иона приведены на рисунке 4.1. Из рисунка следует, что переход от  $H^+$ -формы к форме  $NH_4^+$  приводит к снижению степени насыщения до 0.9. Но появление в мембране крупных органических ионов не позволяет получить степень насыщения выше 0.4 в условиях данного эксперимента. Это согласуется с данными о снижении гидрофильных характеристик мембран, насыщенных гидрофобными ионами [68]. Такой ход зависимости указывает на перестройку участков водных кластеров мембран после проникновения в них ионов  $TBA^+$  и  $\Phi A^+$ . Из рисунка также видно, что проводящие свойства мембраны существенно зависят от влагосодержания. Незначительное снижение влагоемкости при переходе от  $H^+$ -формы к  $NH_4^+$ -форме мембраны вызывает ощутимое уменьшение электропроводности. Переход от протонной формы мембраны к форме  $TBA^+$  приводит к резкому падению проводящих свойств мембраны.

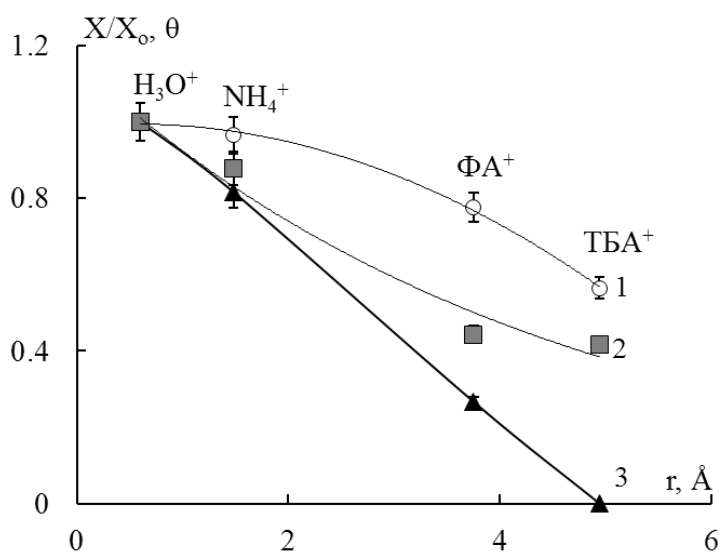


Рисунок 4.1 – Зависимость степени насыщения (2) и безразмерных удельной влагоемкости (1) и удельной электропроводности (3) мембраны МФ-4СК от радиуса сорбированного иона

Это в первую очередь связано с изменением гидратационных характеристик ионов (таблица 4.1) и изменением общего влагосодержания мембраны (рис. 4.1 кривая 2). Подобные эффекты описаны в работе [125] для мембраны Нафион-117 после перевода её из  $\text{Na}^+$ -формы в форму ионов тетраметиламмония ( $\text{TMA}^+$ ). Было показано, что электропроводность мембраны в форме  $\text{TMA}^+$  меньше по сравнению  $\text{Na}^+$ -формой в 10 раз. Эти явления также связаны с заметным уменьшением подвижности крупных органических ионов в водном растворе электролита. В фазе мембраны существенно понижена вязкость среды, а также снижается диэлектрическая постоянная по сравнению с раствором [155]. Появление крупных органических катионов в системе приводит к более резким эффектам в проводящих свойствах для мембраны, чем для водного раствора. Так, например, отношение предельных эквивалентных электропроводностей ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{TBA}^+$  ( $\lambda_{0,\text{H}}/\lambda_{0,\text{TBA}}$ ) в водном растворе составляет около 17, а в фазе мембраны снижение проводимости ( $\kappa_{\text{m,H}}/\kappa_{\text{m,TBA}}$ ) достигает 1000 раз. Зависимость безразмерной электропроводности мембран от радиуса сорбированного иона имеет линейный характер для ряда катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{FA}^+$ ,  $\text{TBA}^+$ , что позволило оценить радиус иона фениламмония:  $r_{\text{ФА}^+} \approx 3.8 \text{ \AA}$ .

Для описания физико-химического поведения ионообменных мембран типа Нафион представляет интерес выявление взаимосвязи между удельной влагоёмкостью и гидратными характеристиками противоионов в мембране. Однако до сих пор нет достаточно надёжных данных по числам гидратации ионов в фазе ионообменной мембраны. В данной работе были использованы числа гидратации хлоридов ионов в водных растворах [271]. Авторы указывают, что эти количественные характеристики отражают общее взаимодействие ион-растворитель. Можно предположить, что термодинамические свойства водного раствора такие же, как если бы молекула растворённого и диссоциированного вещества состояла из двух ионов, гидратированных общим числом  $h$  молекул воды (таблица 4.1). В действительности, кинетическими частицами в растворе являются

гидратированные катионы и слабо гидратированные анионы ( $\text{Cl}^-$ ). Поэтому можно считать, что ионы в фазе мембраны сохраняют способность гидратироваться, характерную для растворов электролитов.

В связи с этим рассмотрим зависимость удельной влагоемкости ( $n$ ) для исследованных мембран МФ-4СК от чисел гидратации сорбированных ионов, приведённую на рисунке 4.2. Значения  $n$  для мембраны, насыщенной ионами тетрабутиламмония включены с учетом высокой гидрофобности ионов  $\text{TBA}^+$ , которая выражается числом гидратации  $h \approx 0.05$ . Как известно, такая низкая гидратируемость ионов тетраалкиламмониевых оснований обусловлена их специфическим строением. Алкильные группы этих ионов отталкивают воду и создают некоторое пространство в водном растворе, т. е. имеют клатратный тип гидратации. Это свойство ионов  $\text{TBA}^+$  позволяет использовать их в качестве зонда для определения размеров ионных каналов в фазе полимерных мембран. В исследованном нами ряду катионов видно, что присутствие ионов  $\text{TBA}^+$  в фазе мембраны приводит к существенному дегидратации ее структуры.

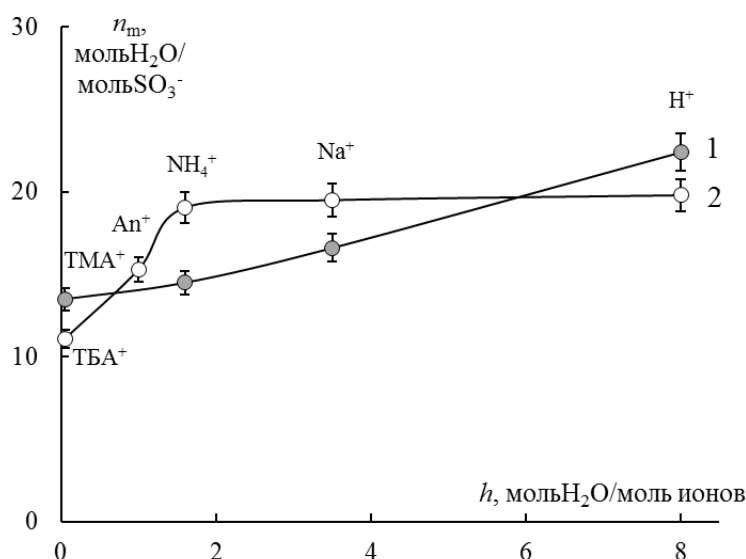


Рисунок 4.2 – Зависимость удельной влагоемкости мембраны в форме сорбированного иона от числа гидратации данного иона. 1 – результаты работы [125], 2 – результаты данной работы

На рисунке 4.2 (кривая 1) приведены также данные работы [125] для мембраны Нафион-117 в ряду ионов:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{TMA}^+$ . Видно, что последовательность значений  $n$  для мембраны Нафион-117 согласуется с

полученным в настоящей работе рядом. Исходя из зависимости (рис. 4.2, кривая 2), можно считать с достаточно высокой степенью приближения, что значение  $n$ , полученное для мембраны в форме  $\text{ФА}^+$ , соответствуют его числу гидратации  $h \approx 1$ . Это значение показывает, что ион  $\text{ФА}^+$  лучше гидратируется в фазе мембраны или в водном растворе, чем ионы  $\text{ТМА}^+$  и  $\text{ТБА}^+$ . Это можно объяснить, учитывая планарное строение катиона фениламмония и более гидрофильный характер фенильной группы по сравнению с алкильными заместителями  $\text{ТБА}^+$ .

#### **4.2.2 Определение константы ионообменного равновесия в системе МФ-4СК/раствор соли фениламмония**

В работе исследованы сорбционные равновесия мембран МФ-4СК в растворах, содержащих ионы фениламмония. Для оценки влияния коионов на величину константы ионного обмена исследовали проводящие свойства мембран МФ-4СК после установления равновесия в растворах с различными соотношениями анилина с кислотами  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В экспериментах было изучено влияние природы фоновой кислоты на проводящие свойства гомо- и гетероионных форм мембраны. На рисунке 4.3 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (кривые 1, 2) в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вместе с соответствующими зависимостями для растворов (3, 4). Видно, что значение удельной электропроводности в точке изоэлектропроводности  $\kappa_{\text{iso}}$  для мембраны в растворе  $\text{HCl}$  выше соответствующей характеристики для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 7.4%. Эти результаты подтверждают и данные измерений  $\text{pH}$  растворов в точках изопроводимости, приведенные в таблице 4.2. Значения  $\text{pH}_{\text{iso}}$  растворов кислот свидетельствуют о более высокой концентрации  $\text{H}^+$  ионов в растворе  $\text{HCl}$ .



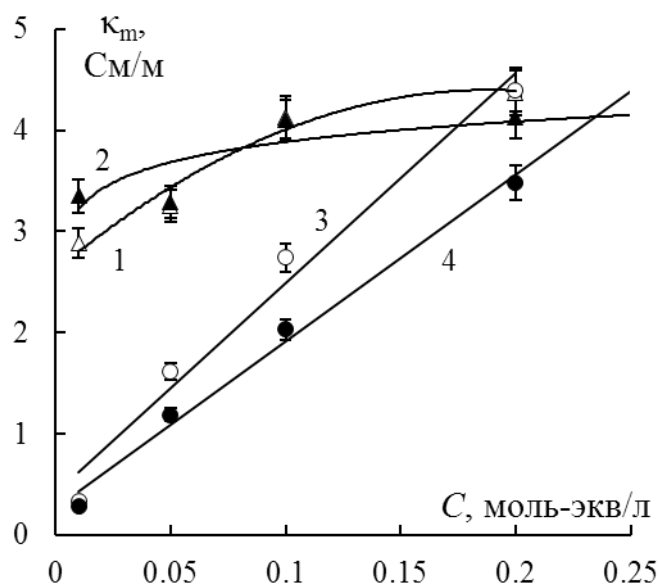


Рисунок 4.3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК в растворах HCl (1) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) и равновесных растворов HCl (3) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4)

Таблица 4.2 – Транспортные и структурные характеристики мембран МФ-4СК в растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и их смесях с анилином

Раствор	$\kappa_{iso}$ , См/м	$C_{iso}$ , г-экв/л	pH <sub>iso</sub>	$f_2$
HCl	4.36	0.19	0.90	0.17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.06	0.23	1.06	0.09
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> в 0.1 М HCl	3.28	$1.8 \times 10^{-3}$	1.12	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> в 0.05 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.16	$2.4 \times 10^{-3}$	1.31	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> + HCl 1:1	0.08	$4.0 \times 10^{-3}$	3.40	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1	0.08	$4.0 \times 10^{-3}$	3.83	–

На рисунке 4.4а, б показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах с переменной концентрацией анилина на фоне 0.1 М HCl (кривая 1) и 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 2). Также приведены зависимости удельной электропроводности растворов анилина в 0.1 М HCl (3) и в 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4) от концентрации анилина в растворе. Как видно из рисунка, с ростом концентрации анилина в растворах наблюдается снижение удельной электропроводности соответствующих растворов. Это

объясняется изменением природы переносчиков тока в растворе электролита. Переносимые по эстафетному механизму ионы  $H^+$  связываются, образуя крупные и менее подвижные катионы  $\Phi A^+$ .

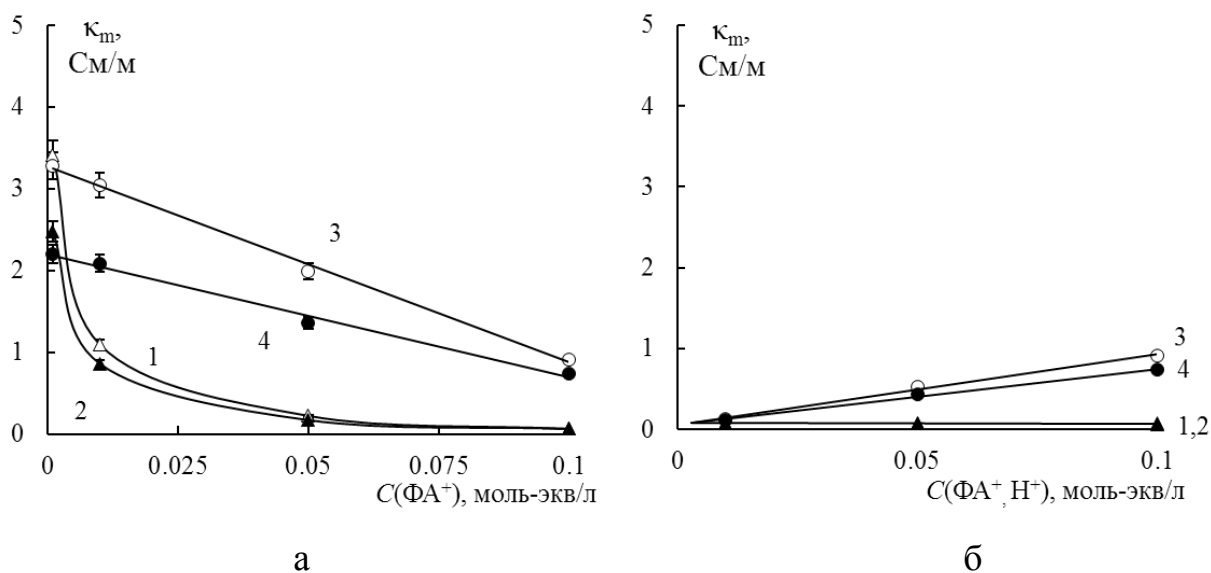


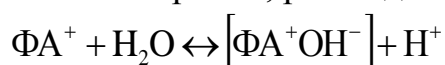
Рисунок 4.4 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК: а – в растворах анилина в 0.1 М HCl (1) и 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) и равновесных растворов анилина в 0.1 М HCl (3) и 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(4); б – в эквинормальных смесях анилина с HCl (1) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) и равновесных растворов анилина в HCl (3) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(4)

Низкие значения электропроводности гетероформы мембран наблюдаются уже при малых концентрациях анилина в растворе за счёт эффекта специфической селективности перфторированной мембраны к ионам фениламмония. При этом различие в проводящих свойствах мембран в растворах разных кислот исчезает с ростом концентрации анилина. Координаты точек пересечения концентрационных зависимостей растворов и мембран также приведены в таблице 4.2.  $C_{iso}$  в данном случае характеризует концентрацию анилина на фоне постоянной концентрации растворов кислот.

Электропроводность мембран в форме ионов  $\Phi A^+$  в эквинормальных смесях анилина с кислотами (кривые 1, 2) в 40-60 раз меньше электропроводности  $H^+$ -формы (рис. 4.4б). Этот эффект согласуется с данными работы [307], в которой приводятся аналогичные изменения проводящих характеристик после перевода мембраны Нафион-117 в форму

ионов ТМА<sup>+</sup>. Результаты измерений удельной электропроводности эквинормальных смесей HCl (3) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4) с анилином демонстрируют снижение проводимости в 2.5-3 раза в зависимости от природы и концентрации кислоты. Соответствующие изменения координат точек изопроводимости приведены в таблице 4.2.

Принимая во внимание величины pH эквинормальных смесей, можно заключить, что в растворе соли ФА<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> и (ФА<sup>+</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> подвергаются гидролизу с образованием неустойчивого малодиссоциирующего основания и соответствующих кислот. Таким образом, речь идет о равновесии:



Экспериментальная константа диссоциации полученного основания может быть рассчитана из следующего соотношения в случае соли одноосновной кислоты HCl:

$$K_a = \frac{K_w (C_{\text{iso}} - [\text{H}^+]_{\text{iso}})}{[\text{H}^+]_{\text{iso}}^2} \quad (4.12)$$

где  $K_a$  – константа кислотности основания;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $[\text{H}^+]$  – концентрация катионов водорода, рассчитанная из экспериментально полученных значений pH.

В данной серии экспериментов было определено среднее значение  $K_{\text{дис}}$  слабого основания, образующегося в результате гидролиза солей фениламмония, равное  $5 \times 10^{-11}$ . Порядок величины близок к значениям констант диссоциации малорастворимых гидроксидов переходных металлов. Однако гидроксид ФА<sup>+</sup> неустойчив, и при подщелачивании растворов солей ФА<sup>+</sup> выделяется фаза анилина на поверхности раствора.

В работе была проведена количественная обработка полученных концентрационных зависимостей удельной электропроводности в рамках двухфазной микрогетерогенной модели проводимости ионообменных мембран по уравнению (1.11), результаты оценки модельных параметров представлены в таблице 4.2. Из полученных результатов следует, что параметр  $f_2$  удаётся определить только в случае индивидуальных растворов кислот.

Логарифмирование зависимостей электропроводности мембран МФ-4СК для смесей кислот с анилином не приводит к получению разумных значений структурных параметров. Параметр  $f_2$  в растворе  $H_2SO_4$  равен 0.09, а для  $HCl$  наблюдается возрастание объёмной доли внутреннего раствора в мембране вдвое. Это может быть объяснено изменением подвижности протонов в условиях другого типа их гидратации в растворах  $HCl$  по сравнению с  $H_2SO_4$ , вызывающего морфологические изменения в водных кластерах мембраны. Приведённые результаты указывают на то, что при насыщении мембран ионами фениламмония может изменяться соотношение объёмных долей гелевой фазы и межгелевого раствора.

Выше описан способ расчёта концентрационной константы ионного обмена в уравнении Никольского, основанный на экспериментальном нахождении координат точки изопродимости мембран в гомо- и гетероионных формах [269]. В этом случае, согласно уравнению 4.7, можно воспользоваться выражением для константы ( $K_H^{\Phi A}$ ) [181]:

$$K_H^{\Phi A} = \frac{[R-SO_3^- \Phi A^+] \times [H^+]}{[R-SO_3^- H^+] [\Phi A^+]} = \frac{1/\alpha_{\Phi A^+} - 1}{1/\beta_{\Phi A^+} - 1}, \quad (4.13)$$

$$\alpha_{\Phi A^+} = C_{\Phi A^+} / C_0,$$

$$\beta_{\Phi A^+} = \frac{\kappa_{iso}(H^+) - \kappa_{iso}(\Phi A^+ + H^+)}{\kappa_{iso}(H^+) - \kappa_{iso}(\Phi A^+)}, \quad (4.14)$$

где  $\alpha_{\Phi A^+}$ ,  $\beta_{\Phi A^+}$  – эквивалентные доли иона  $\Phi A^+$  в изопродимующем растворе и в мембране соответственно;  $\kappa_{iso}(H^+)$ ,  $\kappa_{iso}(\Phi A^+)$ ,  $\kappa_{iso}(\Phi A^+ + H^+)$  – значения проводимости мембраны в точках изопродимости для гомоионных форм  $H^+$  и  $\Phi A^+$  и гетероформ;  $C_{\Phi A^+}$  – концентрация анилина в изопродимующем растворе;  $C_0$  – общая концентрация равновесного изопродимующего раствора. В результате расчёта были получены следующие значения концентрационной константы Никольского в системах  $H^+/\Phi A^+$ : 10.3 и 27.0 для растворов  $HCl$  и  $H_2SO_4$  соответственно. Сравнение с литературными данными значений

констант ионообменного равновесия в системах ионит/раствор электролита показало, что полученные значения близки к таковым при сорбции крупных органических ионов высокоёмкими ионитами [275]. Это подтверждает известный факт специфической селективности ионообменников к крупным органическим ионам [243]. Полученные различия в значениях констант для HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> указывают на то, что в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> количество ионов ФА<sup>+</sup>, вошедших в мембрану в результате ионного обмена, выше, чем в случае HCl. Это объясняется тем, что серная кислота имеет константу диссоциации по второй ступени и образует меньшее количество катионов водорода в растворе. Следовательно, содержание образовавшегося полианилина в такой системе будет выше, что дает возможность получать композиты МФ-4СК/полианилин с более высокой проводимостью.

### **4.3 Оценка ионообменного равновесия в системе ионообменная мембрана – раствор, содержащий двухзарядные катионы**

#### **4.3.1 Верификация подхода к оценке константы ионообменного равновесия на основе кондуктометрических измерений для мембран разных структурных типов**

Для проверки возможности расчета соотношения одно- и двухзарядных противоионов в мембране на основании кондуктометрических измерений экспериментально получены концентрационные зависимости удельной электропроводности гетерогенной МК-40 и гомогенной МФ-4СК мембран в растворах хлоридов натрия и кальция и соляной кислоты, а также их эквимольной смеси, которые представлены на рисунке 4.5а, б. Как видно из рисунка, проводимость мембраны в смешанных растворах находится между кривыми для индивидуальных растворов. Данные концентрационные зависимости использовали для расчета объемных долей межгелевого раствора  $f_2$  и электропроводности гелевой фазы мембраны.

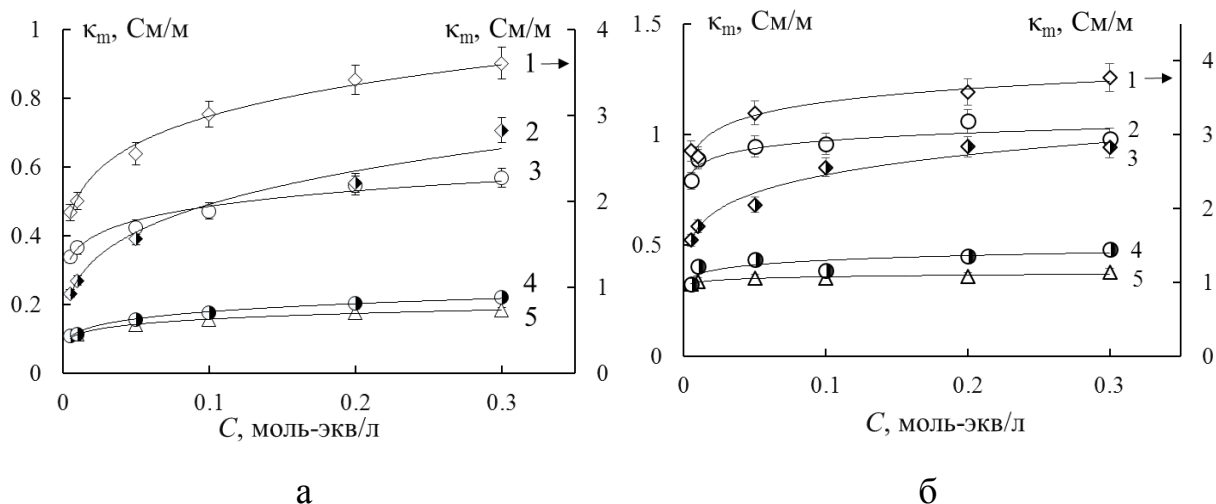


Рисунок 4.5 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б) в растворах HCl (1), NaCl (2), CaCl<sub>2</sub> (5) и их эквимольных смесей HCl+½ CaCl<sub>2</sub> (3), NaCl+½ CaCl<sub>2</sub> (4)

Полученные на основании логарифмической формы уравнения (1.11) значения модельных параметров представлены в таблице 4.3, из которой видно, что для солевых форм ионообменных мембран объемная доля фазы геля практически не зависит от ее ионной формы. В растворе кислоты наблюдается завышенное значение объемной доли межгелевого раствора, причины которого обсуждены подробно в разделе 3.3. Таким образом предположение о постоянстве объемных долей фаз геля и межгелевого раствора являются достаточно корректными в случае солевых форм мембраны.

Таблица 4.3 – Транспортно-структурные параметры исследованных мембран

Электролит	МК-40		МФ-4СК		МК-40/ПАНИ	
	$\kappa_{iso}$ , См/м	$f_2$	$\kappa_{iso}$ , См/м	$f_2$	$\kappa_{iso}$ , См/м	$f_2$
NaCl	0.43	0.14	0.95	0.03	0.35	0.18
HCl	2.82	0.17	3.37	0.08	1.86	0.30
CaCl <sub>2</sub>	0.11	0.16	0.34	0.03	0.065	0.23
½CaCl <sub>2</sub> +NaCl	0.12	0.19	0.43	0.05	0.099	0.22
½CaCl <sub>2</sub> +HCl	0.26	0.27	0.67	0.16	0.069	0.30

На основании значений  $\kappa_{\text{iso}}$  мембран в индивидуальных растворах электролитов были рассчитаны соотношения подвижностей катионов в гелевой фазе мембраны ( $\bar{u}_{\text{Ca}^{2+}}/\bar{u}_i$ ), значения которых представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения коэффициента распределения и константы ионообменного равновесия

Мембрана	$\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$			$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$			
	$\frac{\bar{u}_{\text{Ca}^{2+}}}{\bar{u}_{\text{H}^+}}$	$\beta_2$	$K_{\text{H}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$	$\frac{\bar{u}_{\text{Ca}^{2+}}}{\bar{u}_{\text{Na}^+}}$	$\beta_2$	$K_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$	$K_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ [120]
МК-40	0.078	0.95	1.09	0.51	0.97	2.33	2.75
МФ-4СК	0.10	0.90	1.10	0.72	0.91	1.53	1.56
МК-40/ПАНИ	0.070	0.998	10.3	0.37	0.88	0.45	-
раствор	0.17	-	-	1.37	-	-	-

Как можно видеть, отношение подвижностей катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  в мембране существенно ниже, чем в растворе, что согласуется с многочисленными исследованиями зарядовой селективности ионполимеров, в том числе методами квантово-химического моделирования [299]. Причем данный эффект более выражен для гетерогенной мембраны, чем для гомогенной. Эти же значения  $\kappa_{\text{iso}}$  использовали для расчета значений  $\beta_2$  по формуле (4.6) и констант ионообменного равновесия по формуле (4.10), значения которых также приведены в таблице 4.4. Значения  $\alpha_2$  во всех случаях составляли 0.5, так как в эксперименте использовали смешанные растворы с одинаковым содержанием катионов в моль-эквивалентах. В этой же таблице представлены результаты независимого определения константы равновесия в системе мембрана МК-40/раствор смеси хлоридов натрия и кальция на основании сорбционных экспериментов, найденные в литературе [120]. Как видно из таблицы 4.4, наблюдается удовлетворительное согласие между

значениями констант Никольского в системе  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ , полученными из данных мембранной кондуктометрии и представленными в литературе.

Снижение значений констант равновесия при переходе от  $\text{Na}^+$  к  $\text{H}^+$  соответствует более высокой селективности сульфокатионитовых полимеров по отношению к катиону водорода по сравнению с катионами щелочных металлов. В целом, изученные катионы можно расположить в ряд:  $\text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Na}^+$ , который согласуется с рядом катионов по возрастанию селективности к ним сульфокатионитовых мембран, составленному на основании результатов экспериментального электродиализного разделения растворов, содержащих два катиона и общий анион, в допредельном режиме, полученным в работе [82]. Таким образом, показана возможность адекватного расчета константы ионообменного равновесия из концентрационных зависимостей удельной электропроводности ионообменных мембран в гомо- и гетероионных формах, позволяющей судить об избирательности мембраны по отношению к ионам определенного сорта.

#### **4.3.2 Использование подхода для мембраны МК-40, модифицированной полианилином**

Для повышения селективности ионообменных мембран к многозарядным ионам на их поверхность наносят слой модификатора, имеющего заряд, противоположный по отношению к заряду базовой матрицы. Нанесение такого слоя должно оказывать более сильное отталкивающее действие на многозарядные противоионы по сравнению с однозарядными, в результате чего при переносе смеси одно- и двухзарядных противоионов повышается поток однозарядных ионов через мембрану по сравнению с немодифицированным образцом. Хорошо известны работы [17, 128, 129, 148, 149], в которых для этих целей на поверхность мембраны наносят слой сопряженного полимера. В данной работе изучено влияние поверхностного модифицирования мембраны МК-40 полианилином на величину константы ионообменного равновесия в системе мембрана МК-40 – раствор смеси



хлорида кальция с хлоридом натрия или соляной кислотой. Модифицирование мембраны МК-40 полианилином осуществляли непосредственно в электродиализном аппарате, согласно методике, описанной в [259, 263]. Для этого была собрана электродиализная ячейка состоящая из 6 парных камер, образованных катионо- и анионообменными мембранами. В камеру обессоливания подавали раствор сернокислого анилина, а в камеру концентрирования – персульфата аммония в присутствии фоновой серной кислоты. Модифицирование проводилось при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  в течение 10 мин, а затем  $1 \text{ А/дм}^2$  в течение 120 мин. На рисунке 4.6 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40/ПАНИ в растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и их эквимольной смеси. Как видно из рисунка, нанесение слоя полианилина приводит к снижению ее электропроводности примерно на 20 % во всех электролитах.

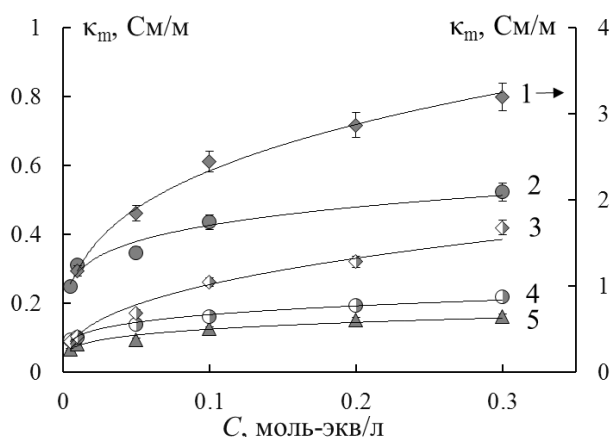


Рисунок 4.6 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40/ПАНИ в растворах  $\text{HCl}$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{CaCl}_2$  (5) и их эквимольных смесей  $\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{CaCl}_2$  (3)  $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{CaCl}_2$  (4)

Подобное снижение электропроводности типично для катионообменных мембран в случае нанесения на их поверхность слоя полианилина, зависящее от условий нанесения слоя модификатора [196, 259]. Оценка соотношения подвижностей противоионов в фазе мембраны показала, что модифицирование мембраны МК-40 полианилином, как и ожидалось,

приводит к дополнительному снижению подвижности двухзарядных катионов в мембране.

### 4.3.3 Электродиализное обессоливание смешанных растворов, содержащих одно- и двухзарядные катионы

Изменение ионного состава мембраны должно быть пропорционально соотношению потоков противоионов через мембрану при электромиграции. На основании информации о доле каждого сорта противоионов в мембране можно рассчитать коэффициент равновесного распределения ( $T_1^2$ ), зная соотношение противоионов в растворе по формуле:

$$T_1^2 = \frac{\beta_2/(1-\beta_2)}{\alpha_2/(1-\alpha_2)}. \quad (4.15)$$

Селективность мембраны по отношению к определенному сорту противоионов в присутствии других противоионов в условиях электромиграции описывается коэффициентом избирательной проницаемости ( $P_1^2$ ) [82, 128, 129]:

$$P_1^2 = \frac{\bar{t}_2/\bar{t}_1}{C_2/C_1}, \quad (4.16)$$

где  $\bar{t}_i$  – числа переносов ионов противоионов в мембране,  $C_i$  – молярная концентрация эквивалентов противоионов у мембранной поверхности со стороны камеры концентрирования.

Взаимосвязь между коэффициентом проницаемости и коэффициентом распределения, пренебрегая влиянием диффузионных слоев на межфазной границе мембрана-раствор электролита, описывается формулой [82, 129]:

$$P_1^2 = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1} T_1^2. \quad (4.17)$$

В данной работе выполнено сопоставление значений коэффициентов избирательной проницаемости, определенных непосредственно из

эксперимента по электродиализному обессоливанию смешанного раствора, содержащего одно- и двухзарядные противоионы с результатами их оценки по формулам (4.15) и (4.17) на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран.

Массообменные характеристики мембран изучали на лабораторном электродиализаторе, состоящим из 5 парных камер. Размеры рабочей области мембран  $5 \times 20$  см<sup>2</sup>, расстояние между мембранами 0.1 см, линейная скорость потока раствора 1.3 см/с. Опыты проводили в потенциостатическом режиме при падении напряжения на парную камеру 0.75 – 6 В. Для изучения конкурентного переноса ионов через базовые и модифицированные полианилином катионообменные мембраны использовали два раствора. Первый раствор содержал по 0.1 моль-экв/л хлоридов натрия и кальция, второй – по 0.1 моль-экв/л соляной кислоты и хлорида кальция. Содержание соляной кислоты в пробах анализировали титриметрически, ионов кальция и натрия – на ионном хроматографе «Стайер».

Величину коэффициента избирательной проницаемости определяли из экспериментальных данных по электродиализному обессоливанию растворов, содержащих два противоиона и общий коион, как отношение потоков соответствующих ионов, нормированных на их эквивалентные концентрации в растворе на входе в камеру обессоливания:

$$P_1^2 = \frac{j_2/j_1}{C_2/C_1}. \quad (4.18)$$

На рисунке 4.7 представлены коэффициенты избирательной проницаемости мембран по отношению к двухзарядным и однозарядным ионам при электродиализном обессоливании раствора, содержащего эквимлярную смесь хлоридов натрия и кальция или хлорида кальция и соляной кислоты с использованием исходных и модифицированных полианилином мембран МК-40, как зависимости от напряжения на парную камеру ( $U_{\text{пк}}$ ). На графике также представлено теоретическое значение  $P_1^2$  при конкурентном электромассопереносе в условиях наступления предельного

состояния на идеально селективной мембране (кривая 3) [222]. Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 4.7, показал, что при низких значениях напряжения на парную камеру (0.75 – 1.5 В) в смеси  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  преимущественно переносятся ионы  $\text{Ca}^{2+}$  по сравнению с ионами  $\text{Na}^{+}$ , в то же время для смеси хлорида кальция и соляной кислоты преимущественно переносится ион водорода. С увеличением разности потенциалов на парной камере значение  $P_1^2$  уменьшается и выходит на постоянное значение, которое для смеси хлоридов кальция и натрия соответствует теоретической величине. Данный эффект связан с наступлением предельного, а затем и сверхпредельного состояния на катионообменных мембранах и потерей их селективности при напряжениях на парную камеру выше 2 В [222].

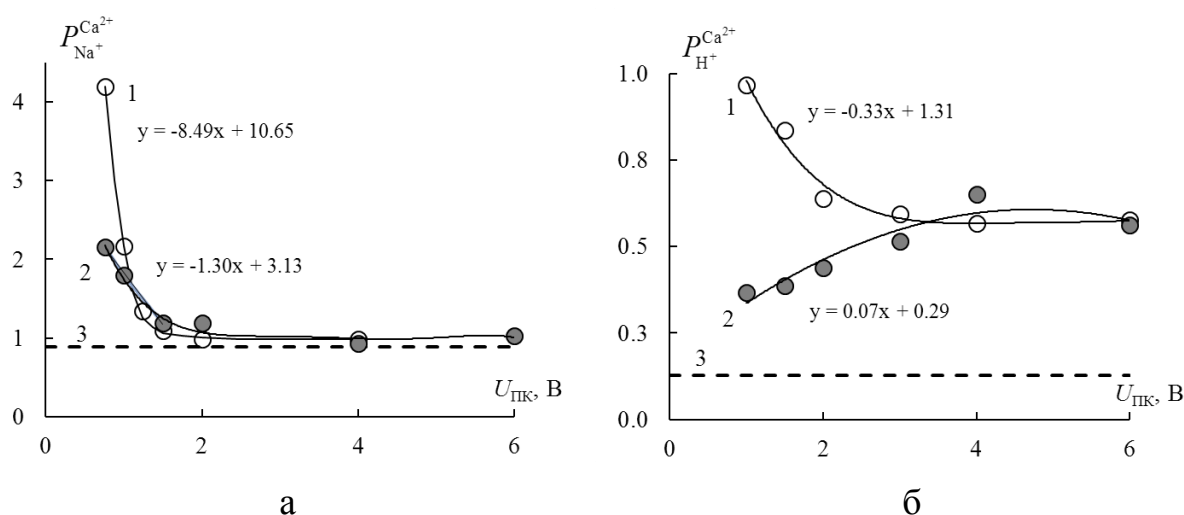


Рисунок 4.7 – Зависимости отношения потоков противоионов от напряжения на парную камеру в процессе электродиализного концентрирования раствора, содержащего эквимольную смесь  $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$  (а) и  $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$  (б): 1 – МК-40, 2 – МК-40/ПАНИ, 3 – теоретический расчет для идеально-селективной мембраны

Анализ результатов электродиализного обессоливания показывает, что поверхностное модифицирование гетерогенной мембраны МК-40 полианилином приводит к уменьшению коэффициента избирательной проницаемости как для смеси  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ , так и для  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^{+}$  при низких напряжениях на парную камеру ( $U_{\text{ПК}} < 2$  В), что соответствует снижению потока двухзарядных катионов кальция. Однако при увеличении напряжения

на парную камеру более 2 В значение  $P_1^2$  для модифицированного образца становится близким к таковому для исходной мембраны.

Оценка коэффициентов избирательной проницаемости по формулам (4.15) и (4.17) на основании кондуктометрических данных показала, что для мембраны МК-40 их значения составляют 18.9 и 1.28 для систем  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ , а для мембраны МК-40/ПАНИ 2.79 и 13.4 для систем  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ , соответственно. Совместный анализ результатов, полученных из кондуктометрических данных, и данных рисунка 4.7 показывает, что рассчитанные по формулам (4.15) и (4.17) значения могут быть примерно оценены путем экстраполяции представленных кривых на ось ординат, что соответствует малому напряжению на парную камеру. Исключение составляет мембрана МК-40/ПАНИ в смешанном растворе, содержащем, хлорид кальция и соляную кислоту. Одной из причин наблюдаемого эффекта может быть формирование внутренней биполярной границы между модифицированным и немодифицированным слоями гетерогенной мембраны [310], что приводит к завышению потока катионов водорода через мембрану.

### **Вывод по главе**

Убедительно показано, что информацию о концентрационных зависимостях удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион, можно использовать для оценки ионного состава гелевой фазы мембраны в растворах, содержащих органические и двухзарядные катионы. Основным ограничением метода является использование растворов с концентрацией, близкой к точке изопробности.

Представленные в данной главе результаты представлены в работе [283].

## **5 Электроосмотический перенос свободного растворителя через ионообменные мембраны**

В последние годы предпринимаются попытки использовать электромембранные методы [2, 46, 121, 194], в частности, метод электродиализного концентрирования для регенерации водно-органических технологических растворов и очистки продуктов органического синтеза от неорганических электролитов. Однако практическое использование данных методов тормозится отсутствием химически стойких в агрессивных и органических средах ионообменных мембран. Несшитые гомогенные перфторированные мембраны типа МФ-4СК и Нафийон, обладающие высокой химической стойкостью в водных растворах кислот и щелочей, при переходе к органическим и водно-органическим средам существенно изменяют свои физико-химические характеристики в результате изменения их структуры. Увеличение межцепных расстояний в полимере приводит к росту его толщины и влагосодержания и, как следствие, к росту величины электроосмотической проницаемости [51, 191]. Увеличение последней, в свою очередь, влечет за собой снижение эффективности процесса предельного электродиализного концентрирования в результате возникновения дополнительного электроосмотического переноса свободного растворителя из камер обессоливания в непроточные камеры концентрирования электродиализного аппарата. Уменьшить объемный поток свободного растворителя и тем самым улучшить технико-экономические характеристики процесса электродиализного концентрирования позволяет модифицирование ионообменных мембран, в результате которого снижается эффективный радиус мезопор, ответственных за электроосмотический перенос свободной воды.

В работах [224, 300] предложена модель электроосмотического переноса на основе уравнения Гельмгольца-Смолуховского с использованием теории двойного электрического слоя Штерна. Данная модель позволяет рассчитать число переноса свободного растворителя на основе

экспериментально найденных величин обменной емкости, влагоемкости, пористости и электропроводности ионообменной мембраны. Однако достоверность результатов расчетов, выполненных на основе капиллярной модели электроосмотического переноса свободной воды, до настоящего времени не подтверждена их сопоставлением с независимыми экспериментальными данными.

В настоящей работе выполнено развитие и экспериментальная проверка капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя на основе экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности и распределению пор по эффективным радиусам для ионообменных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов.

### 5.1 Капиллярная модель переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны

Согласно классическим представлениям двойной электрический слой состоит из двух частей, схематически представленных на рис. 5.1 [111].

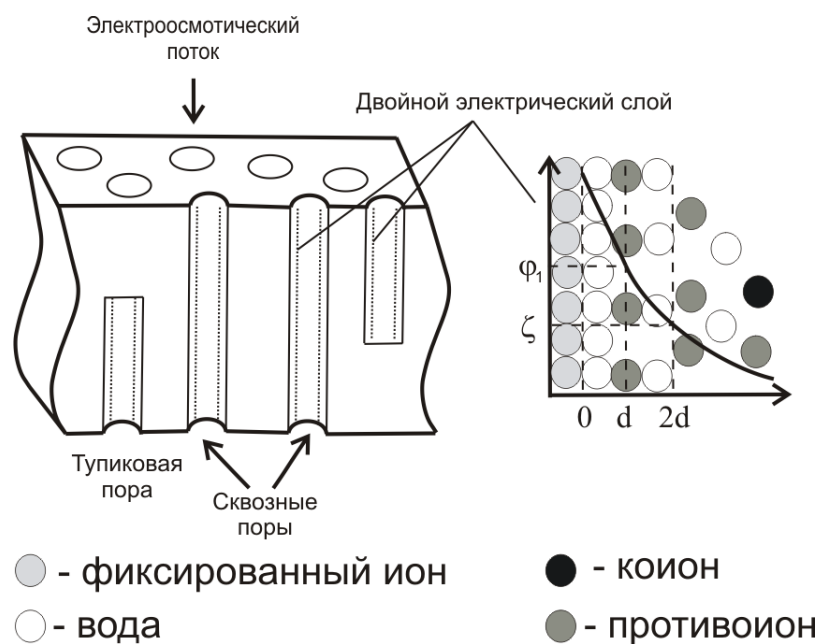


Рисунок 5.1 – Схематическое изображение мембраны как изопористой капиллярной системы и структуры двойного электрического слоя

Первая часть – это слой Гельмгольца, образованный двумя заряженными поверхностями, разделенными диэлектриком и может быть представлена как плоский конденсатор. Положение плоскости Гельмгольца соответствует расположению центров сольватированных ионов на расстоянии их наибольшего сближения с поверхностью.

В мезопорах (в порах радиусом 1.5-50 нм), в которых главным образом происходит электроосмотический перенос, заполненных концентрированным раствором ( $C > 1$  М) толщина двойного электрического слоя существенно меньше радиуса кривизны поры. Величину электростатического потенциала в плоскости Гельмгольца ( $\phi_1$ ) можно выразить уравнением теории Штерна для плоского двойного электрического слоя без учета специфической адсорбции ионов [89]:

$$q = 4xCF \operatorname{sh} \left( \frac{\phi_1 F}{RT} \right) + 2A\sqrt{C} \operatorname{sh} \left( \frac{\phi_1 F}{2RT} \right), \quad (5.1)$$

где  $x$  – координата плоскости Гельмгольца;  $A = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}$ ;  $\varepsilon, \varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость воды и вакуума, равные 81 и  $8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, соответственно;  $T = 273$  К. При этом принимается, что координата плоскости Гельмгольца  $x$  соответствует плоскости равна сумме диаметра молекулы воды (0.28 нм) и радиуса противоиона.

Следом за плоскостью Гельмгольца расположена диффузная часть двойного электрического слоя, суммарный заряд которой складывается из сольватированных анионов и катионов. Данный слой противоионов размыт из-за их теплового движения. Падение потенциала в диффузной части ДЭС описывается теорией Гуи-Чепмена, в рамках которой электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) можно рассчитать уравнению:

$$\zeta = \ln \frac{e^{y_1/2} - 1}{e^{y_1/2} + 1} - \ln \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1}, \quad (5.2)$$



где  $\xi$ ,  $y$ , и  $y_1$  – безразмерные параметры;  $\xi = \frac{x}{L_D}$ ,  $y = \frac{F\zeta}{RT}$ , и  $y_1 = \frac{F\varphi_1}{RT}$ ;

$L_D$  – Дебаевская длина,  $L_D = \sqrt{\frac{RT\varepsilon\varepsilon_0}{2F^2C}}$ . Плоскость скольжения находится в диффузной части двойного электрического слоя и отстоит от плоскости Гельмгольца на расстояние, равное радиусу гидратированного иона.

По определению число переноса свободного растворителя ( $\beta_w$ , моль  $H_2O/F$ ) представляет собой

$$\beta_w = \frac{V_{eo}FC_w}{iS_m}, \quad (5.3)$$

где  $V_{eo}$  – объемная электроосмотическая скорость растворителя;  $C_w$  – количество молей воды в  $1 \text{ м}^3$  чистой воды;  $i$  – плотность тока.

Если среднестатистический размер каналов и полостей, беспорядочно распределенных в трехмерном полимерном каркасе набухшей ионообменной мембраны, принять за эффективный радиус пор, то объемную электроосмотическую скорость растворителя можно рассчитать на основе капиллярной модели широкопористых систем по формуле:

$$V_{eo} = v_{eo}m_pS_m\pi r^2, \quad (5.4)$$

где  $v_{eo}$  – линейная электроосмотическая скорость растворителя;  $r$  – радиус пор в мембране;  $m_p$  – число пор, приходящееся на  $1 \text{ м}^2$  площади мембраны.

Линейная электроосмотическая скорость растворителя в капилляре описывается уравнением Гельмгольца-Смолуховского

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi}{\eta l}\zeta, \quad (5.5)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость раствора;  $l$  – длина поры равная толщине мембраны;  $\Delta\varphi$  – разность потенциалов на мембране;  $\zeta$  – электрокинетический потенциал, который соответствует потенциалу в точке диффузной части двойного электрического слоя, отстоящей от плоскости Гельмгольца на расстоянии, равном радиусу гидратированного иона. Теория

Гельмгольца – Смолуховского была предложена для описания переноса растворителя под действием электрического поля через заряженные мембраны с относительно большими порами, что соответствует  $r / L_D \gg 1$ . В пределах ДЭС диэлектрическая проницаемость и вязкость среды отличаются от таковых в свободном растворе, что необходимо учитывать в случае, когда радиус капилляра сопоставим с толщиной ДЭС (микропористая капиллярная система) [216]. Применимость уравнения Гельмгольца-Смолуховского к ионообменным мембранам обусловлена использованием концентрированных растворов и мезопористой капиллярной системы ( $r / L_D \gg 1$ ).

Последовательная подстановка уравнений (5.4) и (5.5) в формулу (5.3) приводит к выражению:

$$\beta_w = \pi F C_w \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} m_p r^2 \frac{\Delta \varphi}{i} \frac{S_m}{l} \zeta. \quad (5.6)$$

Учитывая, что удельная электропроводность мембраны  $\kappa_m$  равна

$$\kappa_m = \frac{i}{\Delta \varphi} \frac{l}{S_m}. \quad (5.7)$$

Из уравнений (5.6) и (5.7) получим выражение, устанавливающее взаимосвязь между числом переноса свободного растворителя через ионообменную мембрану и свойствами этой мембраны и равновесного раствора

$$\beta_w = \pi F C_w \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{m_p r^2}{\kappa_m} \zeta. \quad (5.8)$$

В реальной мембране не все поры, приходящиеся на  $1 \text{ м}^2$  являются сквозными и цилиндрическими, поэтому, вводя долю сквозных пор, направленных вдоль транспортной оси  $\theta$ , получаем конечное выражение:

$$\beta_w = \pi F C_w \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{\theta m_p r^2}{\kappa_m} \zeta. \quad (5.9)$$

В связи с тем, что электроосмотический перенос растворителя через микропоры ограничен стерическими трудностями [164], а макропоры в

основном являются тупиковыми дефектами структуры [300], основной электроосмотический поток растворителя переносится через мезопоры, которые представляют собой капилляры диаметром 1.5 – 50 нм. Принимая во внимание предположение, что сквозные поры с фиксированного радиуса равномерно распределены на поверхности мембраны, можно рассчитать количество сквозных мезопор на единицу площади по формуле:

$$m_p = \frac{S_m \rho \Delta V}{\pi \rho_w r^2}, \quad (5.10)$$

где  $\rho_w$  – плотность воды. Выражение (5.10) связывает количество мезопор, расположенных на 1 м<sup>2</sup> поверхности мембраны, их средний радиус и объем воды, находящейся в них ( $\Delta V$ ). Подстановка выражения (5.10) в (5.9) позволяет получить конечное уравнение для расчета электроосмотического переноса растворителя через ионообменные мембраны на основании физико-химических характеристик мембраны и равновесного раствора:

$$\beta_w = FC_w \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{\theta \Delta V \rho S_m \zeta}{\rho_w \kappa_m}. \quad (5.11)$$

Процедура нахождения электрокинетического потенциала в мембране по уравнению (5.11) представляет ряд последовательно выполняемых операций. Поверхностную плотность электрических зарядов ионогенных групп ( $q$ ), при условии их равномерного распределения по объему ионита, можно рассчитать на основе величин ионообменной емкости мембраны ( $Q$ ) и удельной площади поверхности пор ( $S$ ) по уравнению:

$$q = \frac{FQ}{S}, \quad (5.12)$$

Далее на основании значений  $q$  рассчитывали концентрационные зависимости электростатического и электрокинетического потенциалов путем решения уравнений (5.1) и (5.2).

## 5.2 Влияние природы полимерной матрицы на электроосмотический перенос свободного растворителя

Экспериментальная проверка капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя была осуществлена на промышленных и экспериментальных образцах гетерогенных (МК-40, МК-40×4; МК-41, МК-41×4; МА-41) и гомогенных (МФ-4СК) мембран с различной природой полимерной матрицы и ионогенных групп, с разными величинами обменной емкости и влагосодержания. Влагоемкость полистирольных мембран типа МК-40 с сульфо- ( $-\text{SO}_3^-$ ) и МК-41 фосфорнокислотными ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ) группами изменялась за счет разного количества связующего агента дивинилбензола (ДВБ), а влагосодержание сульфокатионитовых перфторированных образцов МФ-4СК варьировалось путем изменения межцепных расстояний на стадии синтеза. Были также исследованы мембраны, модифицированные неорганическими (тетраэтоксисилан – TEOS) и органическими (ПАНИ) соединениями, методики получения которых описаны в [223, 266]. Физико-химические характеристики исследованных мембран: толщина ( $l$ ), обменная емкость ( $Q$ ), влагосодержание ( $W$ ), приведены в таблице 5.1.

Перед измерениями гетерогенные мембраны предварительно подвергали кондиционированию [247]. Затем ионообменные мембраны всех типов приводили в равновесие с рабочими растворами NaCl, концентрация в которых изменялась от 0.1 до 3.0 М.

Электроосмотическую проницаемость мембран определяли объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлоридсеребряными электродами и горизонтально расположенными измерительными капиллярами [164]. Для количественной характеристики электроосмотического потока растворителя использовали число переноса воды ( $t_w$ , моль  $\text{H}_2\text{O}/F$ ), представляющее количество молей воды, переносимое

через мембрану при прохождении  $1F$  электричества. Число переноса воды рассчитывали по формуле:

$$t_w = \frac{C_w V_w F}{i S_m t}, \quad (5.13)$$

где  $V_w$  – объем перенесенной воды.

Таблица 5.1 – Физико-химические характеристики мембран в растворе 0.1 М NaCl

№ п/п	Мембрана	Фиксиро- ванный ион	Содержание ДВБ, %	$l$ , мм	$Q$ , ммоль-экв/ $\Gamma_{sw}$	$W$ , %
1	МФ-4СК-1	$-\text{SO}_3^-$	-	0.22	0.52	34
2	МФ-4СК-2		-	0.23	0.61	22
3	МФ-4СК-3		-	0.22	0.69	14
4	МФ-4СК-4 [223]		-	0.18	0.76	34
5	МФ-4СК-5 [266]		-	0.21- 0.23	0.86	26
6	МФ-4СК-4 +TEOS [223]		-	0.19	0.61	15
7	МФ-4СК-5 + ПАНИ [266]		-	0.22- 0.24	0.66	22
8	МК-40×4	$-\text{SO}_3^-$	4	0.70	0.89	52
9	МК-40		8	0.48	1.48	35
10	МК-41×4	$-\text{PO}_3^{2-}$	4	0.51	1.18	39
11	МК-41		8	0.51	1.39	34
12	МА-41	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	8	0.53	1.17	30

Из формулы (5.10) видно, что для расчета количества мезопор необходимо иметь информацию об объеме воды  $\Delta V$ , находящейся в мезопорах, и их радиуса  $r$ . Указанный объем находят на основе интегральных и дифференциальных кривых распределения пор по радиусам, полученных методом контактной эталонной порометрии [20, 69, 122]. Объем воды в мезопорах определяют с помощью интегральных порометрических кривых (рис. 5.2 вставка), предварительно установив диапазон радиусов мезопор (область между пунктирными линиями на рис. 5.2), отвечающих пику на дифференциальных кривых [232, 235].

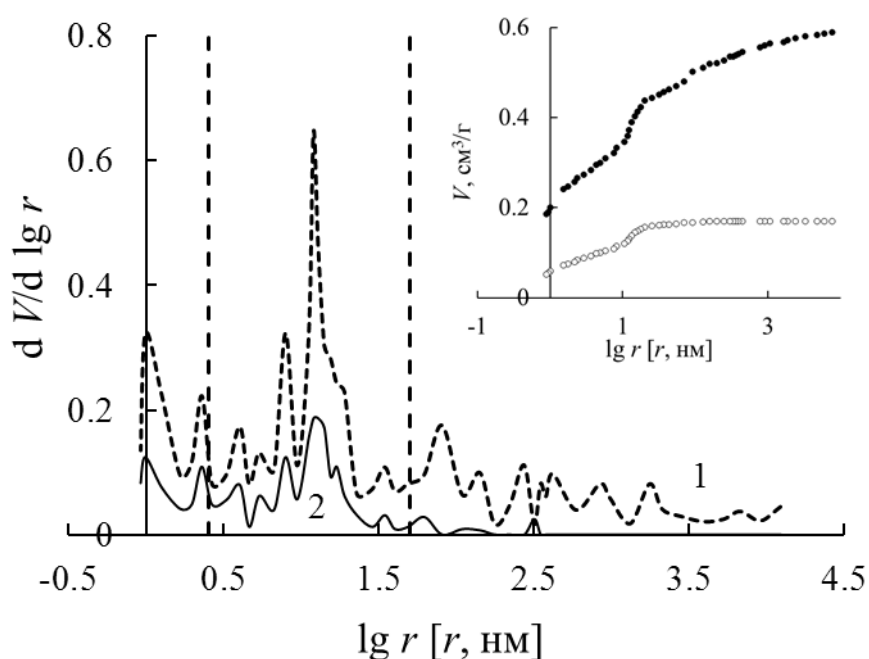


Рисунок 5.2 – Интегральные (вставка) и дифференциальные порометрические кривые для мембран МК-40 (1) и МФ-4СК-2, полученных методом контактной эталонной порометрии

Экспериментальные концентрационные зависимости чисел переноса воды для исследованных образцов гомогенных и гетерогенных мембран представлены на рис. 5.3. На рисунке пунктирными линиями также представлен электроосмотический поток воды, равный числам первичной гидратации ионов в растворе: 4.0 для  $\text{Na}^+$  [231, 240] и 3.5 для  $\text{Cl}^-$  [231].

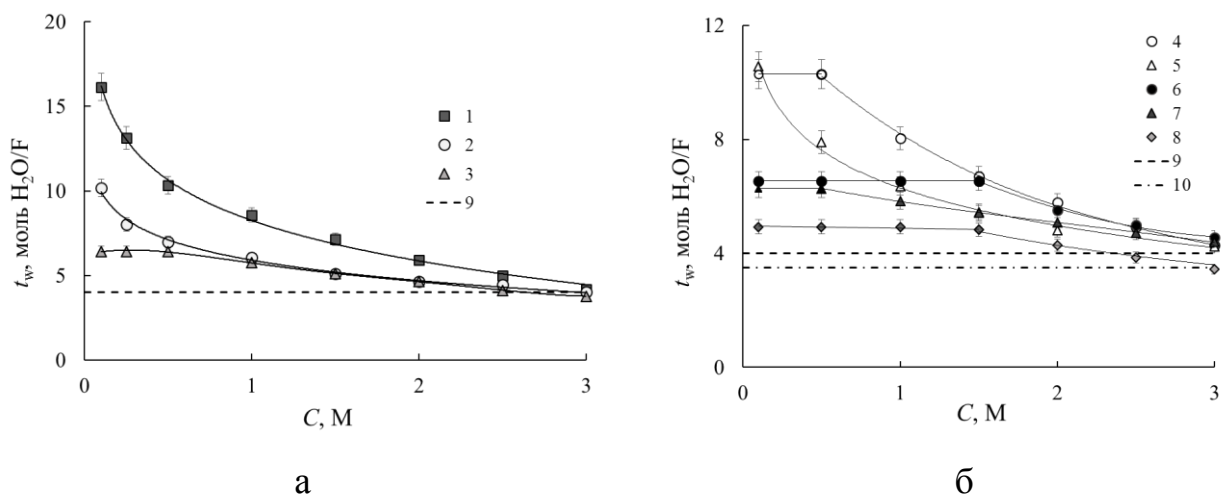


Рисунок 5.3 – Концентрационные зависимости чисел переноса воды в гомогенных МФ-4СК (а) и гетерогенных (б) мембранах в растворах  $NaCl$ : 1 – МФ-4СК-1, 2 – МФ-4СК-2, 3 – МФ-4СК-3, 4 – МК-40  $\times$  4; 5 – МК-41  $\times$  4; 6 – МК-40; 7 – МК-41; 8 – МА-41, 9, 10 – первичная гидратная оболочка ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  в растворе

Из рис. 5.3 видно, что для представленного комплекта ионообменных мембран наблюдается два типа концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости: непрерывно ниспадающая с увеличением концентрации раствора и ступенчатая, для которой в области разбавленных и умерено концентрированных равновесных растворов величина электроосмотической проницаемости сохраняет постоянное значение, а при достижении определенной пороговой концентрации происходит ее снижение с ростом содержания соли в растворе. Анализ данных, представленных в таблице 5.2, показал, что форма концентрационной зависимости определяется влагосодержанием мембраны, и для образцов с высоким  $n > 15$  моль  $H_2O$ /моль фиксированных групп, содержанием воды является резкое падение величины их электроосмотической проницаемости с ростом концентрации равновесного раствора, что согласуется с результатами [184, 192]. Такое поведение мембран свидетельствует о существовании в них электроосмотического потока свободной воды дополнительно к потоку воды в гидратных оболочках ионов. У мембран с  $n < 15$  моль  $H_2O$ /моль фиксированных групп, электроосмотический поток представляет, главным образом, поток гидратной воды, и их электроосмотическая проницаемость

практически не зависит от концентрации раствора в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов. В области концентрированных (3 М) растворов NaCl величина чисел переноса воды для мембран всех структурных типов практически равна числу первичной гидратации противоионов: Na<sup>+</sup> для катионообменных и Cl<sup>-</sup> для анионообменной мембран.

Таблица 5.2 – Гидратные и структурные характеристики мембран в растворе хлорида натрия

Мембрана	$n$ , моль H <sub>2</sub> O/моль ф. гр.	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$\lg r$ [ $r$ , нм]	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г
МФ-4СК-1	36.6	196	0.9-1.4	0.20
МФ-4СК-2	20.2	207	0.6-1.4	0.078
МФ-4СК-3	11.3	167	0.7-1.5	0.076
МФ-4СК-4 [223]	24.8	246	0.8-1.6	0.12
МФ-4СК-5 [266]	16.7	196	0.6-1.5	0.14
МФ-4СК-4 +TEOS [223]	13.7	194	0.4-1.4	0.058
МФ-4СК-5 + ПАНИ [266]	18.5	176	0.6-1.5	0.14
МК-40×4	32.3	193	0.8-1.8	0.42
МК-40	13.1	176	0.8-1.5	0.22
МК-41×4	9.0	207	1.0-2.0	0.35
МК-41	6.7	220	1.0-2.0	0.25
МА-41	14.2	151	0.8-1.9	0.14

Согласно определению, электроосмотический поток растворителя в мембранной системе складывается из потока свободной воды и потока воды, переносимой в гидратных оболочках противоионов. Поток свободного растворителя ( $\beta_w$ ) не может быть измерен экспериментально, но его можно



рассчитать на основе экспериментальных концентрационных зависимостях чисел переноса воды ( $t_w$ ) и чисел первичной гидратации противоионов ( $h$ ):

$$\beta_w = t_w - h. \quad (5.14)$$

Для оценки чисел переноса свободной воды в рамках капиллярной модели мы сначала получили концентрационные зависимости электростатического потенциала в плоскости Гельмгольца и электрокинетический потенциал в растворах NaCl. Координаты плоскости Гельмгольца и плоскости скольжения принимались равными радиусам ионов  $\text{Na}^+$  (0.136 нм [12]) и  $\text{Cl}^-$  (0.182 нм [213]) для катионо- и анионообменных мембран соответственно. Значения площади внутренней удельной поверхности исследуемых мембран приведены в таблице 5.2.

На рис. 5.4 представлены концентрационные зависимости абсолютных значений потенциалов плоскости Гельмгольца и плоскости скольжения для мембран МК-40 и МФ-4СК. Эти потенциалы для катионообменных мембран имеют отрицательные значения, а для анионообменных – положительные, поскольку потенциалопределяющими ионами являются фиксированные группы [111].

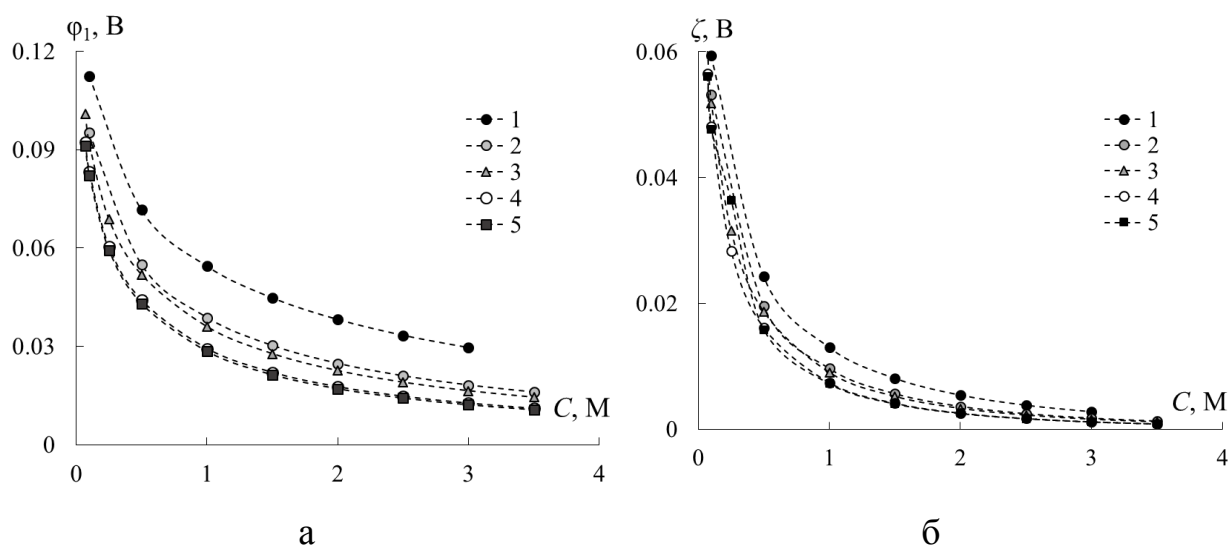


Рисунок 5.4 – Концентрационные зависимости потенциала в плоскости Гельмгольца (а) и электрокинетического потенциала (б) для различных мембран: 1 – МК-40, 2 – МК-40×4, 3 – МФ-4СК-3, 4 – МФ-4СК-2, 5 – МФ-4СК-1

Как видно из рис. 5.4, при увеличении концентрации NaCl (в диапазоне от 0 до 1 М) имеет место резкое падение как электростатического, так и электрокинетического потенциалов. При дальнейшем росте концентрации раствора падение потенциалов замедляется, и величина электрокинетического потенциала стремится к нулю. Обращает на себя внимание зависимость величины потенциала плоскости Гельмгольца как гетерогенных мембран типа МК-40, так и гомогенных МФ-4СК от величины их удельной влагоемкости. При фиксированной концентрации равновесного раствора величина указанного потенциала у мембран одного и того же типа тем выше, чем ниже их влагосодержание. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных мембран.

Для расчета концентрационных зависимостей числа переноса свободной воды в рамках капиллярной модели были использованы концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран, представленные на рисунке 5.5. Для расчетов использовали объем воды, расположенной в мезопорах (таблица 5.2), динамическую вязкость раствора, равную  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, предположения о том, что падение потенциала на мембране составляло 1 В и все мезопоры являются цилиндрическими, а также перпендикулярными поверхности мембраны ( $\theta = 1$ ). На рисунке 5.6 приведены результаты расчетов чисел переноса свободного растворителя для мембран МФ-4СК-1 и МК-40 (кривые), рассчитанные по уравнению (5.11), и экспериментальные данные (точки), определенные в соответствии с уравнением (5.14).

Как видно из рис. 5.6, при  $\theta = 1$  рассчитанная в рамках модели кривая соответствует более высоким значениям чисел переноса свободного растворителя, по сравнению с экспериментальными данными. Это связано с тем, что не все мезопоры в мембране являются сквозными, цилиндрическими и участвуют в электроосмотическом переносе.

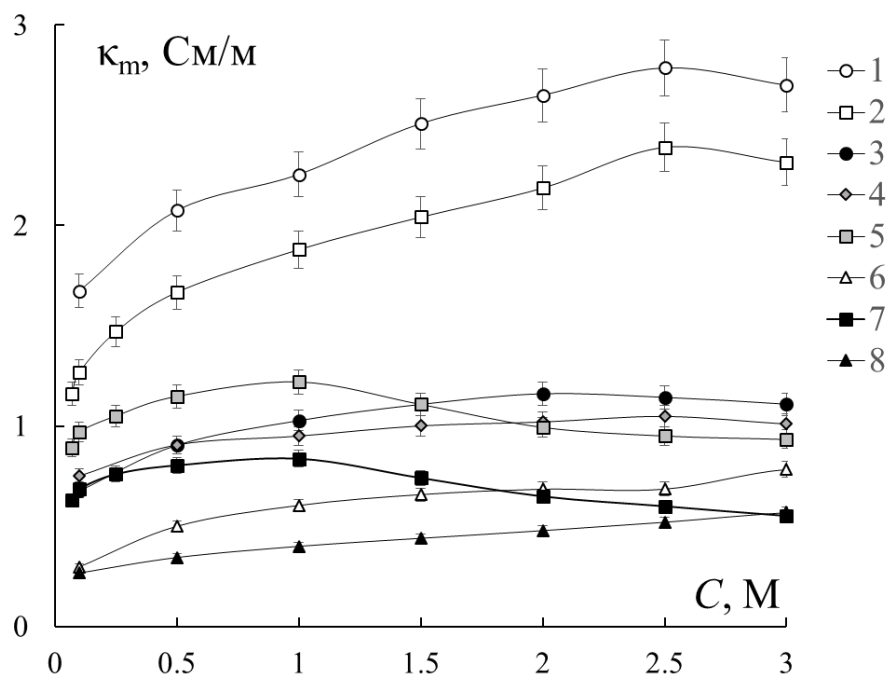


Рисунок 5.5 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран: 1 – МК-40×4; 2 – МФ-4СК-1; 3 – МК-40; 4 – МА-41; 5 – МФ-4СК-2; 6 – МК-41×4; 7 – МФ-4СК-3; 8 – МК-41

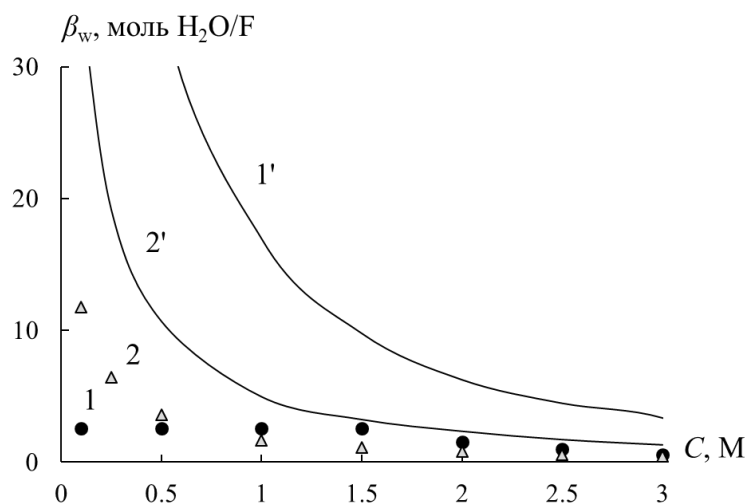


Рисунок 5.6 – Рассчитанные в рамках капиллярной модели (кривые 1', 2') и согласно уравнению (5.11) на основе экспериментальных (кривые 1, 2) концентрационных зависимостей чисел переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах МК-40 (1, 1') и МФ-4СК-3 (2, 2')

Оценка величины коэффициента  $\theta$  была выполнена путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5.11) значений чисел переноса свободного растворителя в интервале концентраций раствора NaCl от 1 до 3 М.

Выбор указанного интервала концентраций был обусловлен влиянием электроосмотического переноса растворителя из камер обессоливания в камеры концентрирования электродиализатора –концентратора на предельную степень концентрирования электролитов. Результаты этой оценки представлены на рис. 5.7 как зависимости коэффициента  $\theta$  от удельного влагосодержания образцов.

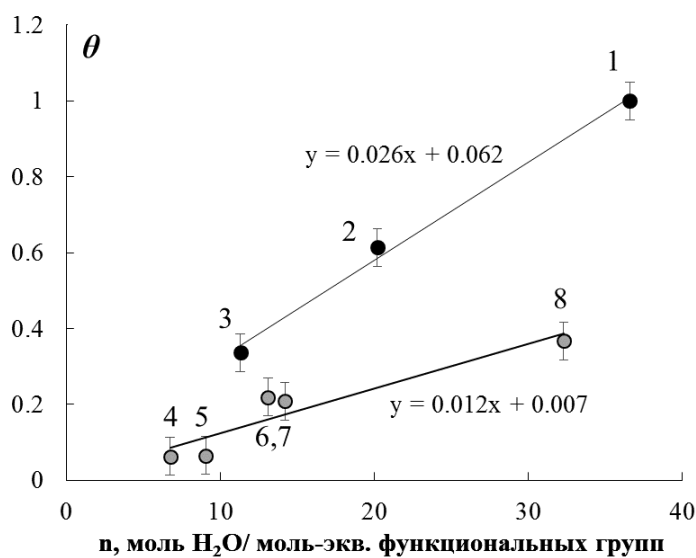


Рисунок 5.7 – Зависимости значений  $\theta$  от удельного влагосодержания мембран в 0.1 М растворе NaCl: 1 – МФ-4СК-1; 2 – МФ-4СК -2, 3 – МФ-4СК-3; 4 – МК-41; 5 – МК -41×4; 6 – МК -40; 7 – МА-41; 8 – МК 40×4

Из рисунка видно, что эти значения образуют две группы точек: гомогенные и гетерогенные мембраны, которые в пределах погрешности 10% описываются линейной зависимостью. Полученные результаты соответствуют различию в структурной организации мембран и согласуются с результатами [22, 23]. Гомогенные мембраны представляют собой кластерные несшитые полимеры, в которых транспортные каналы формируются области фиксированных групп. В то же время гетерогенные мембраны представляют собой композицию, полученную размолотом зерен ионита и инертного связующего полиэтилена, равновесный раствор в которой расположен как в зерне ионита в области фиксированных групп, так и на стыках зерен ионита и инертного связующего. В такой системе хаотично распределенные зерна

ионита образуют токопроводящие цепочки, по которым происходит перенос ионов [301]. Следовательно, вероятность формирования сквозных, цилиндрических каналов в гетерогенной мембране ниже, чем в гомогенной. Указанный вывод согласуется с результатами оценки фактора извилистости, полученными в работе [74]. Автором показано, что для псевдогомогенных мембран Neosepta фактор извилистости примерно в 4 раза выше, чем для гомогенной мембраны Нафион. Обращает на себя внимание тот факт, что на величину  $\theta$  в гетерогенных мембранах не оказывает влияние природа функциональных групп. Следовательно, полученные зависимости позволяют оценить величину  $\theta$  на основании удельной влагоемкости исследуемого образца.

На рис. 5.8 приведены концентрационные зависимости чисел переноса свободного растворителя, рассчитанные по капиллярной модели по уравнению (5.11) с учетом величин  $\theta$ , представленных на рис. 5.7 (сплошные линии) и рассчитанные по уравнению (5.14) на основе экспериментальных данных (точки и пунктирные линии).

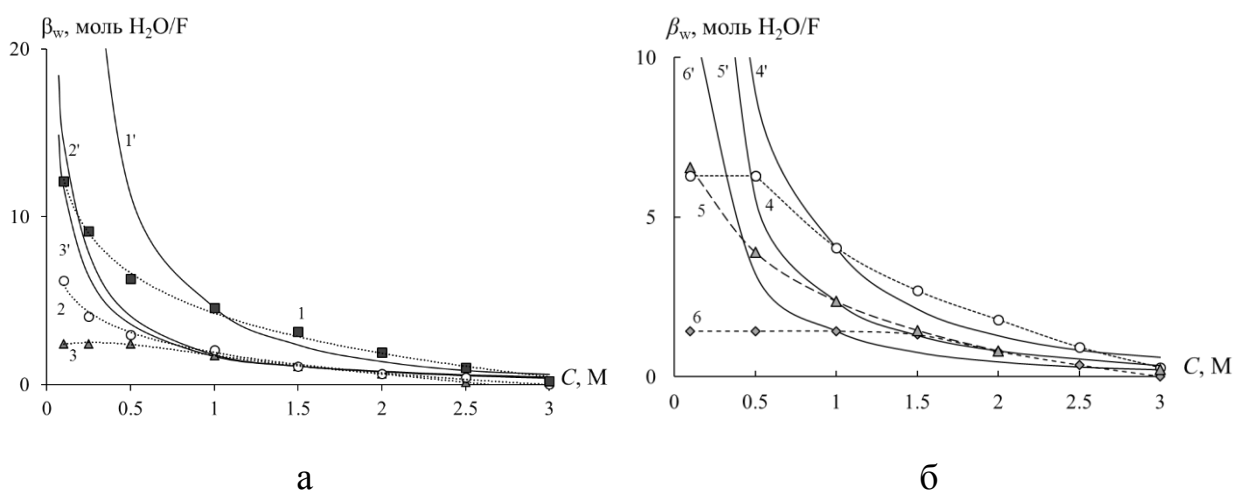


Рисунок 5.8 – Экспериментальные (пунктирные кривые 1-6 и точки) и рассчитанные в рамках капиллярной модели с учетом значений  $\theta$  (сплошные линии 1'-6') концентрационные зависимости чисел переноса свободных растворителя через гомогенные (а) и гетерогенные (б) ионообменные мембраны: 1 – МФ-4СК-1; 2 – МФ-4СК -2, 3 – МФ-4СК-3; 4 – МК-40×4; 5 – МК-41×4; 6 – МА-41

Из рисунка видно, что в разбавленных растворах результаты расчета значительно превышают экспериментальные значения. Это согласуется с фактом, что в разбавленных растворах ( $C < 1$  моль/л) условие  $r / L_D \gg 1$  не выполняется, и уравнение (5.5) не может быть использовано для расчета. В то же время в области концентрированных растворов ( $C \geq 1$  М) наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями. Данное совпадение подтверждает возможность использования капиллярной модели для оценки чисел переноса свободного растворителя через мембраны в растворах с концентрацией выше 1 М, что имеет важное значение для практического электродиализа.

### 5.3 Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40

Экспериментальное исследование влияние природы противоиона на электроосмотический перенос растворителя был выполнен на одном образце сульфокатионитовой мембраны МК-40 путем его последовательного приведения в равновесие с растворами хлоридов лития, натрия и калия. Физико-химические, гидратные и структурные характеристики исследованной мембраны в различных ионных формах приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Физико-химические, гидратные и структурные характеристики мембраны МК-40 в растворах хлоридов щелочных металлов

Ионная форма мембраны	$l$ , мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q$ , ммоль-ЭКВ/Г <sub>sw</sub>	$W$ , %	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /Г <sub>dry</sub>
Li <sup>+</sup>	0.48	1.58	1.48	42.1	176	0.24
Na <sup>+</sup>				35.0		0.22
K <sup>+</sup>				31.7		0.22

Концентрационные зависимости чисел переноса воды и удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах хлоридов щелочных металлов представлены на рис. 5.9.

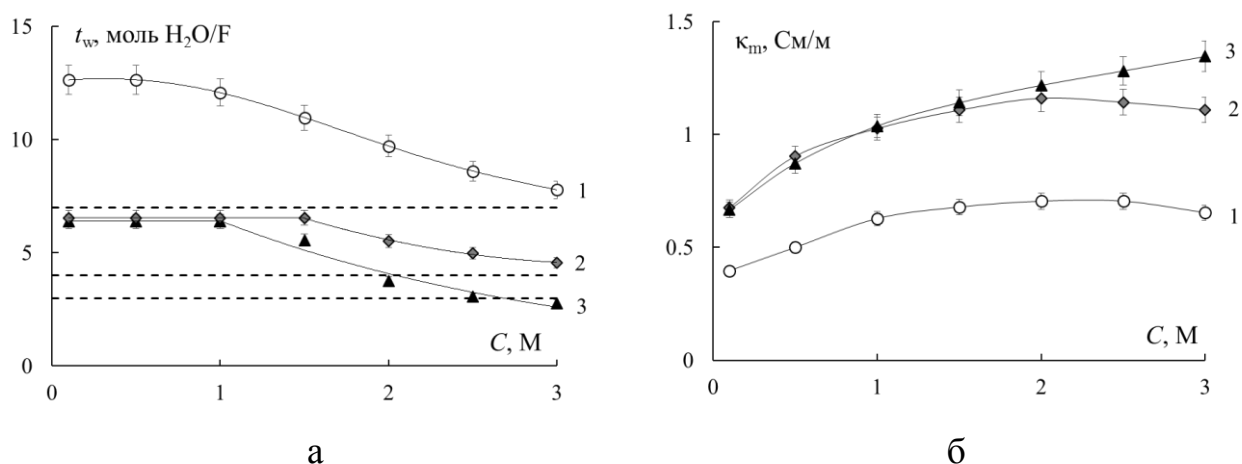


Рисунок 5.9 – Зависимости чисел переноса воды (а) и удельной электропроводности (б) мембраны МК-40 от концентрации равновесных растворов хлоридов щелочных металлов: 1 – LiCl; 2 – NaCl; 3 – KCl, пунктир – числа гидратации соответствующих катионов

Как видно, числа переноса воды через мембрану возрастают в ряду катионов  $K^+ < Na^+ < Li^+$  [24, 82, 112, 222], что согласуется с литературными данными, в то время как удельная электропроводности мембраны в указанном ряду снижается.

В таблице 5.4 приведены значения кристаллографических радиусов ( $r_{cr}$ ), радиусы сольватированных ионов ( $r_s$ ), числа гидратации ( $h$ ) и подвижности ( $\lambda_0$ ) ионов щелочных металлов в водных растворах. Как известно, числа гидратации ионов в растворе, найденные различными методами, могут существенно отличаться. Так, например, для катиона натрия оно варьируется в диапазоне от 1 до 71, а для катиона лития от 5 до 158 моль  $H_2O$ /моль ионов [140, 231, 240]. Использование кинетических методов, как правило, позволяет определить только число первичной гидратации, в то время как применение термодинамических методов дает возможность оценить влияние иона также на вторичную гидратную оболочку. В данной работе использовали числа первичной гидратации, найденные из изучения подвижности и коэффициентов активности ионов, что соответствует природе изучаемых

явлений. Как видно из таблицы, увеличение кристаллографического радиуса в ряду катионов  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$  приводит к снижению числа первичной гидратации и подвижности. В то же время значение координационных чисел ионов по данным рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, а также квантово-химического моделирования методом *ab initio* имеют обратную закономерность [162].

Таблица 5.4 – Физико-химические характеристики ионов щелочных металлов

Ион	$r_{cr}$ , нм	$r_s$ , нм		$h$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ /моль ион.				$\lambda_0 \times 10^4$ $\text{См} \times \text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$
	[213]	[245]	[285]	[240]	[231]	[284]	[231]	[278]
$\text{Li}^+$	0.06	0.370	0.379	7.0	6.0	5.33	7.0	38.7
$\text{Na}^+$	0.09	0.330	0.339	4.0	3.5	4.03	3.5	50.1
$\text{K}^+$	0.13	0.301	0.285	3.0	2.6	2.29	1.9	73.5

Совместный анализ чисел первичной гидратации ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , которые представлены в таблице 5.4 и приведены в виде пунктирных линий на рис. 5.9а, показывает, что в области концентрированных растворов, число переноса воды в мембране практически равно числу первичной гидратации катиона в растворе. Указанная закономерность подтверждается результатами работы [242], согласно которой число гидратации противоиона  $\text{Na}^+$  в сульфокатионитовой смоле КУ-2 и изготовленной на ее основе мембране МК-40, найденное методом ЯМР, находится в пределах 3 – 4 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль ионов, что хорошо согласуется с оценкой числа гидратации противоиона  $\text{Na}^+$ , сделанной на основе изучения макроскопической электротранспортной характеристики мембраны – ее электроосмотической проницаемости.

Известно [142, 164, 202, 261, 293], что лишь часть воды, находящейся в набухшей мембране, принимает участие в электроосмотическом переносе растворителя. Оценку влияния природы полимерной матрицы и ионогенных групп, степени сшивки и влагоемкости на электроосмотический перенос



растворителя, как правило, осуществляют с помощью коэффициента Шпиглера, равного отношению количества воды, перенесенной под действием внешнего электрического поля, к количеству воды, вошедшей в мембрану при набухании ( $t_w / n$ ). Удельная влагоемкость мембраны ( $n$ ) и значения коэффициента Шпиглера в 0.1 М растворах хлоридов щелочных металлов, рассчитанные на ее основе, и представлены в таблице 3.5. В таблице также приведено количество свободной воды в мембране ( $n_f$ ), равное разности между удельной влагоемкостью последней и числом первичной гидратации противоиона.

Как видно из таблицы 5.5, значения  $t_w / n$  для  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ - формы мембраны МК-40 находятся в пределах 0.5 – 0.6, что согласуются с литературными данными [164]. Необходимо отметить, что значения коэффициента Шпиглера согласуются с рядом чисел гидратации исследуемых катионов в мембране. Самое высокое значение  $t_w / n$  близкое к 0.8 имеет место у мембраны в  $\text{Li}^+$ -форме. Это свидетельствует о возрастании доли воды, вовлеченной в электроосмотический перенос в результате сильных ион-дипольных взаимодействий катиона  $\text{Li}^+$  с водой.

Таблица 5.5 – Статические и динамические гидратные характеристики мембраны МК-40 в 0.1 М растворе хлоридов щелочных металлов

Ионная форма мембраны	$t_w$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ Ф	$n$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ моль-функц. групп	$t_w / n$	$\beta_w$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ Ф	$n_f$ , моль $\text{H}_2\text{O}$ моль-функц. групп	$\beta_w / n_f$	$\beta_w / t_w$
$\text{Li}^+$	12.4	15.8	0.78	5.4	8.8	0.61	0.46
$\text{Na}^+$	7.3	13.2	0.57	3.3	9.2	0.36	0.45
$\text{K}^+$	6.3	11.9	0.53	4.3	9.9	0.43	0.68

На рис. 5.10 точками показаны экспериментальные зависимости  $\beta_w$  от концентрации раствора для мембраны МК-40 в растворах  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , полученные на основании уравнения (5.14). На этом же рисунке пунктиром

представлены аналогичные зависимости, рассчитанные по капиллярной модели.

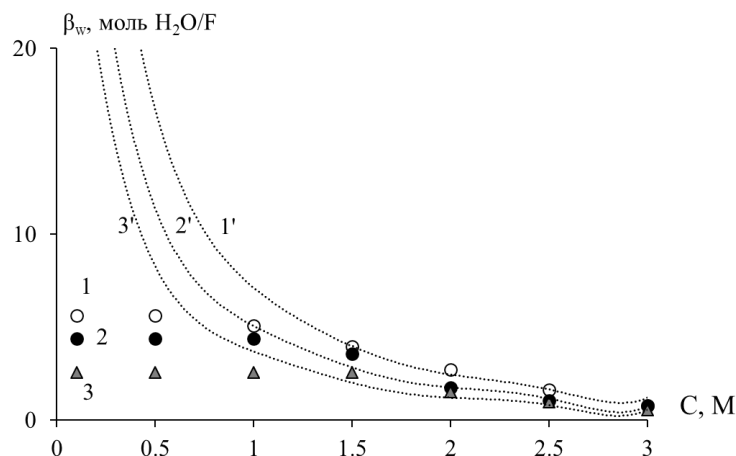


Рисунок 5.10 – Экспериментальные (1-3) и рассчитанные в рамках капиллярной модели (1'-3') концентрационные зависимости чисел переноса свободной воды через мембрану МК-40 в растворах LiCl (1, 1'), KCl (2, 2') и NaCl (3, 3')

Сравнение рисунков 5.9а и 5.10 свидетельствует о том, что вид концентрационных зависимостей чисел электроосмотического переноса свободной воды аналогичен виду концентрационных зависимостей чисел переноса воды. Однако порядок расположения исследованных солевых форм мембраны МК-40 по величине электроосмотического потока свободной воды при фиксированной концентрации равновесного раствора, не совпадает с порядком расположения этих форм по удельной влагоемкости и числам переноса воды. Более высокий электроосмотический перенос свободной воды через мембрану в  $K^+$ -форме по сравнению с  $Na^+$ -формой свидетельствует о том, что величина потока свободной воды зависит не от удельной влагоемкости мембраны, а от количества в ней свободной воды. Исключение составляет мембрана МК-40 в  $Li^+$ - форме, имеющая наименьшее количество свободной воды и наибольший электроосмотический перенос последней. Известно, что ион лития оказывает сильное структурирующее действие на окружающие его молекулы растворителя. В результате этот ион имеет наибольший размер в гидратированном состоянии, что приводит к возникновению дополнительного переноса свободной воды [167].

Оценка отношения количества свободной воды, перенесенной через мембрану под действием внешнего электрического поля, к количеству свободной воды в мембране ( $\beta_w / n_f$ ), выполненная по аналогии с  $t_w / n$ , показала (таблица 5.5), что у мембраны в исследованных ионных формах значение данного коэффициента значительно меньше величины коэффициента  $t_w / n$ . Причем порядок расположения солевых форм мембраны МК-40 по числам переноса свободной воды совпадает с порядком их расположения по коэффициентам  $\beta_w / n_f$ , несмотря на то, что мембрана в  $\text{Li}^+$ -форме имеет наименьшее количество свободной воды. Оценка доли свободной воды в общем электроосмотическом потоке  $\beta_w / t_w$  показала, что для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  эти значения сопоставимы, в то время как для катиона  $\text{K}^+$  доля свободной воды существенно выше. Это согласуется с содержанием свободной воды в мембране в указанных ионных формах.

Рассчитанные концентрационные зависимости электростатического потенциала в плоскости Гельмгольца и электрокинетического потенциала представлены на рис. 5.11. Расчеты были выполнены при допущении, что координаты плоскости Гельмгольца и плоскости скольжения в случае ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  равны соответственно 0.34, 0.416 и 0.413 нм.

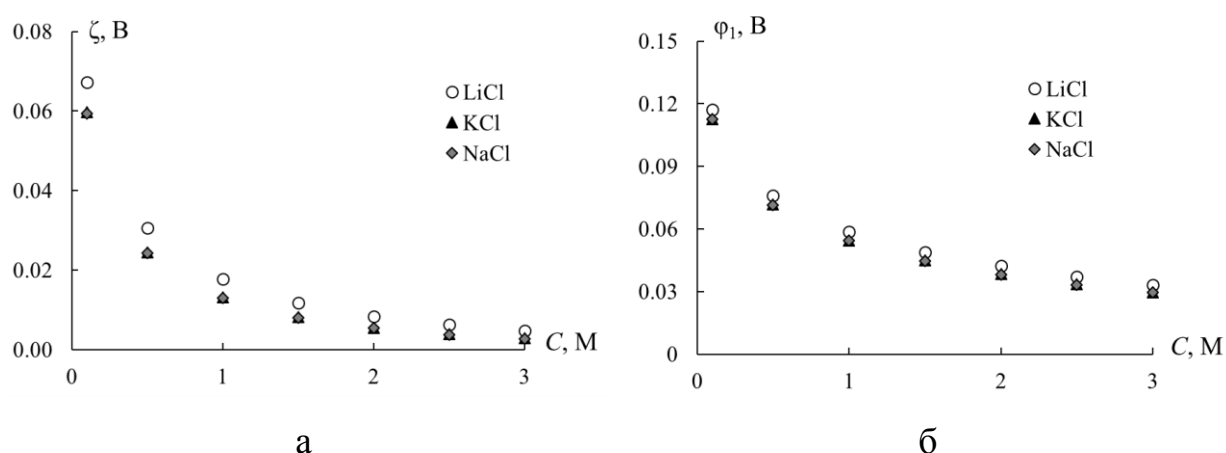


Рисунок 5.11 – Концентрационные зависимости потенциала плоскости Гельмгольца (а) и электрокинетического потенциала (б) в растворах LiCl, NaCl и KCl

Как видно из рисунков, при увеличении концентрации равновесных растворов (в диапазоне от 0 до 1 моль/л) имеет место резкое падение как электростатического, так и электрокинетического потенциалов. При дальнейшем росте концентрации раствора падение потенциалов замедляется, и величина электрокинетического потенциала становится малой величиной. Необходимо отметить, что природа противоиона в ряду катионов щелочных металлов практически не оказывает влияния на величину электростатического потенциала. В то же время величина электрокинетического потенциала, определяющего согласно уравнению (5.11) число электроосмотического переноса свободного растворителя, у мембраны в  $\text{Li}^+$ - форме несколько выше, чем у мембран в  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ - формах. Это обусловлено меньшими радиусами катионов  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ - в гидратированном состоянии, что позволяет им ближе подойти к поверхности поры, тем самым оказывая более сильное понижающее воздействие на отрицательный поверхностный потенциал. Необходимо отметить, что распределение исследованных солевых форм мембраны МК-40 по величине  $\zeta$  согласуется с лиотропным рядом исследованных катионов [272].

На рисунке 5.12 представлены интегральные и дифференциальные порометрические кривые для мембраны МК-40 в растворах хлоридов щелочных металлов. Как видно из рисунка, для исследованных солевых форм мембраны МК-40 нижний и верхний пределы диапазона мезопор равны 1.5 – 32 нм, а величина радиуса мезопор  $r_{\text{max}}$  отвечает положению максимума на дифференциальной порометрической кривой. Результаты оценки величины  $\theta$  для мембраны МК-40 в различных ионных формах представлены на рис. 5.13. Видно, что зависимость  $\theta$  от удельной влагоемкости имеет линейный убывающий вид, несмотря на то, что объем воды в мезопорах (таблица 5.3) практически не зависит от ионной формы мембраны МК-40. Причиной уменьшения  $\theta$  с ростом удельной влагоемкости мембраны, формируемой в результате различной степени гидратации противоиона, по-видимому, является разная стерическая доступность мезопор для переноса

гидратированных противоионов в результате увеличения их гидратированного радиуса в ряду  $K^+ - Na^+ - Li^+$  (таблица 5.4).

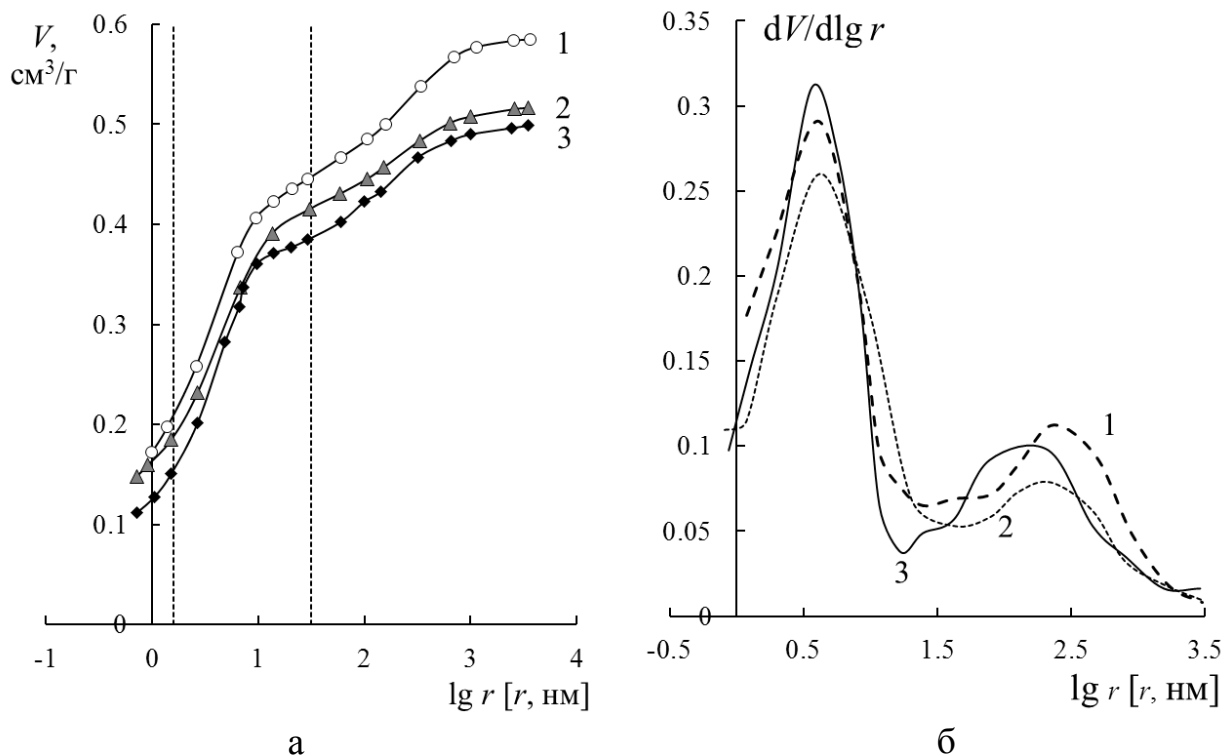


Рисунок 5.12 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по радиусам для мембраны МК-40 [адаптировано из 20].  
1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl

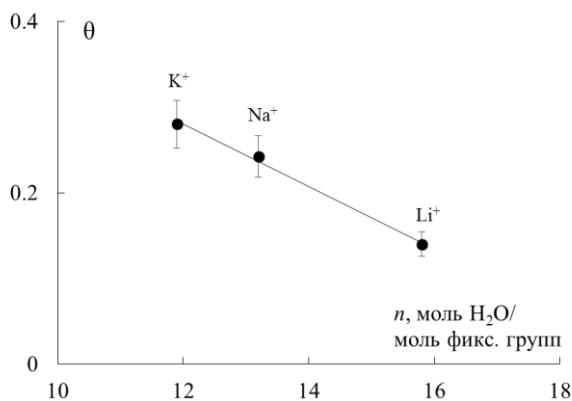


Рисунок 5.13 – Зависимость параметра  $\theta$  от удельного влагосодержания мембраны МК-40 в  $Li^+$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ -формах

Самое высокое значение  $\theta$  для мембраны в  $K^+$ -форме свидетельствует о том, что благодаря наименьшему размеру иона  $K^+$  в гидратированном состоянии, наибольшее в ряду исследованных катионов число мезопор доступно для его переноса. Таким образом, параметр  $\theta$  учитывает не только долю сквозных мезопор в ионообменном материале, но и их стерическую

доступность для переноса гидратированного противоиона. Наибольшее значение параметра  $\theta$  для мембраны в  $K^+$ -форме согласуется с вышеуказанной закономерностью в изменении доли свободной воды в общем электроосмотическом потоке  $\beta_w / t_w$  для исследованных катионов.

#### **5.4 Электроосмотический перенос через модифицированные мембраны**

Электроосмотический перенос через мембрану может быть уменьшен путем ее модифицирования. Основная цель модифицирования – превратить часть мезопор в микропоры, избегая их полной блокировки, чтобы поддерживать высокие значения ионной проводимости. В [223] показано, что модификация перфторированных мембран тетраэтоксисиланом (TEOS) приводит к существенному снижению проводимости, удельной площади поверхности и содержания воды в мембране. Анализ порометрических кривых для композитов МФ-4СК + TEOS показал, что наиболее значительное снижение содержания воды происходит в области мезопор, что приводит к уменьшению электроосмотического потока свободного растворителя через мембрану. Аналогичные результаты были получены в [266] после поверхностной модификации перфторированной мембраны полианилином.

Экспериментальные зависимости концентрации раствора NaCl в камерах концентрирования от плотности тока, полученные в процессе предельного электродиализного концентрирования представлены на рис. 5.14. Можно видеть, что концентрация раствора NaCl в электродиализном аппарате с поверхностными и объемно-модифицированными мембранами составляет 1.5 -2 раза выше, чем у исходной мембраны МФ-4СК. Увеличение степени электродиализного концентрирования растворов с использованием модифицированных мембран, происходит за счет уменьшения доли сквозных мезопор, ответственных за перенос свободного растворителя.

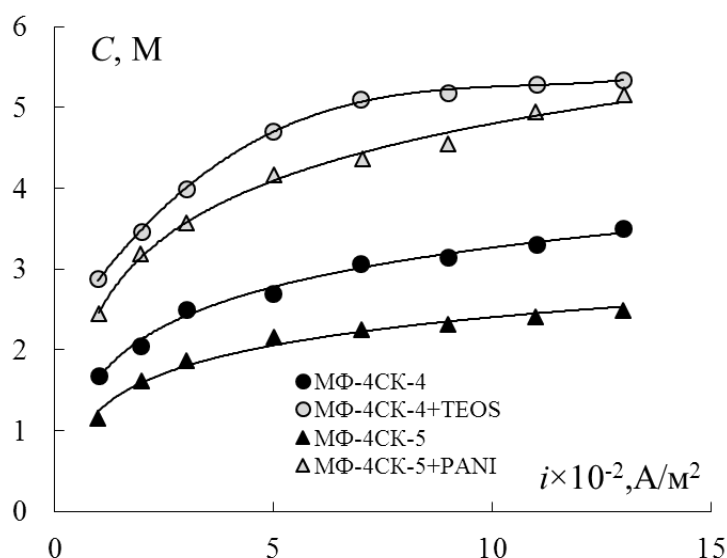


Рисунок 5.14 – Зависимости концентрации раствора NaCl в камере концентрирования от плотности тока для модифицированных и немодифицированных мембран (адаптировано из [223, 266])

В настоящей работе мы провели оценку доли сквозных мезопор в мембранах, модифицированных полианилином и TEOS в рамках капиллярной модели, и на основе экспериментальных данных о числах переноса воды, удельной электропроводности и порометрических кривых, представленных в [69, 224]. Оценка значения  $\theta$  для мембран, модифицированных TEOS, показала, что доля сквозных мезопор уменьшается на порядок после модификации и достигает 0.04-0.06. Аналогичное уменьшение параметра  $\theta$  наблюдалось для мембраны, модифицированной поверхностно полианилином. Этот эффект обусловлен образованием барьерного слоя полианилина на поверхности мембраны или стерическим ограничением для переноса воды, создаваемым частицами TEOS в структурных полостях мембраны. Эффективный радиус пор в мембране с почти подавленным электроосмотическим переносом должен составлять 2.0–3.5 нм. Анализ экспериментальных кривых распределения пор по радиусам показал, что в результате модифицирования происходит существенное снижение объема воды, расположенной в мезо- и макропорах, в то время как количество воды в микропорах не изменяется [69, 224]. Таким образом, капиллярная модель чувствительна к изменениям структуры мембраны и позволяет оценивать

числа переноса свободной воды не только для исходных, но и для модифицированных мембран, что важно для повышения эффективности концентрирующих растворов в электромембранных процессах.

### 5.5 Взаимосвязь параметров капиллярной и расширенной трехпроводной моделей

По физическому смыслу величина параметра  $\theta$  капиллярной модели близка к параметру  $c$  расширенной трехпроводной модели, соответствующему переносу по каналу чистого раствора. На рисунке 5.15 представлены зависимости значений параметра  $c$  от удельного влагосодержания гомогенных (МФ-4СК) и гетерогенных (МК-40, МК-41, МА-41) мембран, представленных в таблице 5.1. В полном соответствии с особенностями структуры, для гомогенных мембран данная зависимость является линейной, что указывает на прямо пропорциональную зависимость между параметрами  $\theta$  и  $c$ .

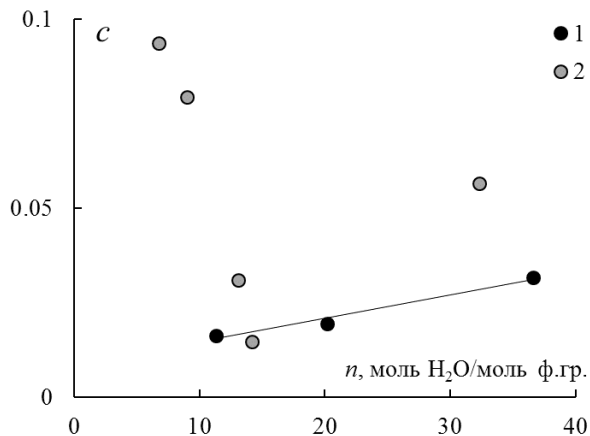


Рисунок 5.15 – Зависимость величины параметра  $c$  расширенной трехпроводной модели от удельного влагосодержания гомогенных (1) и гетерогенных (2) мембран в 0.1 М растворе NaCl

Для гетерогенных мембран зависимость величины  $c$  от  $n$  отсутствует, что соответствует хаотичному распределению транспортных каналов в них и обусловлено особенностями технологии изготовления.



### **Вывод по главе**

В данной работе показана возможность оценки чисел переноса растворителя через ионообменные мембраны различных структурных типов на основании экспериментальных данных по обменной емкости, кривых распределения пор по эффективным радиусам пор и концентрационных зависимостей удельной электропроводности с использованием капиллярной модели электроосмотического переноса. Обнаружено ключевое влияние природы полимерной матрицы на долю сквозных мезопор и их извилистость. Показано, что электроосмотический перенос также зависит от стерической доступности мезопор для транспорта гидратированных противоионов.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [16, 290, 291].

## **6 Асимметрия диффузионной проницаемости бислойных мембран**

В настоящее время анизотропные ионообменные мембраны привлекают внимание исследователей не только из-за асимметричных транспортных свойств в концентрационном и электрическом полях, но и благодаря возможности управлять их транспортными свойствами путем изменения характеристик и толщин отдельных слоев. Применение таких мембран в процессах разделения и концентрирования позволяет снизить обратный транспорт реагентов из камеры концентрирования в камеру обессоливания. Кроме того, эффект асимметрии электротранспортных характеристик можно использовать при создании сенсоров, мембранных переключателей и диодов. Для создания полимерных пленок с анизотропной структурой используют ряд приемов: соединение двух разнородных слоев, например, путем прессования двух мембран; послойное формирование мембраны методом полива; нанесение модифицирующего слоя на поверхность промышленной мембраны [8, 93, 173, 281, 303]; насыщение одной из поверхностей мембраны различными заряженными и незаряженными органическими компонентами (ТБА<sup>+</sup>, карбамид, фруктоза, альбумин) [185].

Важной задачей является теоретическое описание транспортных свойств бислойных мембран, в том числе диффузионной проницаемости, с целью их прогнозирования. Моделирование свойств анизотропных мембран, как правило, основано на предположении, что они представляют собой би- или полислойные структуры, при этом граница между слоями может быть как четкой, так и размытой, однако обязательным условием является непрерывность концентрационного профиля на границе слоев [154].

В данной работе выполнено развитие модельного подхода, позволяющего на основе концентрационной зависимости диффузионной проницаемости отдельных слоев не только оценить величину диффузионного потока через бислойную мембрану и найти концентрацию виртуального раствора на границе между слоями мембраны, но и определить толщину каждого слоя, имеющего постоянные диффузионные характеристики.

## 6.1 Исследование диффузионной проницаемости поверхностно-модифицированных мембран

Одним из перспективных модификаторов для получения мембран с анизотропной структурой является полианилин, благодаря его способности к формированию барьерного слоя на поверхности мембраны. Следствием этого является снижение диффузионной проницаемости и появление эффекта ее асимметрии [308], а также снижение электроосмотической проницаемости мембраны [52]. Указанная совокупность свойств мембран позволяет существенно увеличить степень концентрирования растворов электролитов в условиях электродиализа [266].

Для исследования влияния состава анизотропной композитной мембраны на эффект асимметрии диффузионной проницаемости изготовили серию образцов методом последовательной диффузии растворов мономера (соли фенилammония) и окислителя (персульфата аммония) через мембрану в воду. Для получения бислойных мембран с разной толщиной модифицированного слоя, время модифицирования варьировалось от 1 до 3 ч [308]. В результате была получена серия образцов МФ-4СК/ПАНИ-I-x, где x – продолжительность модифицирования в часах. В качестве количественной характеристики асимметрии транспортных свойств, как правило, используется коэффициент асимметрии, равный отношению исследуемой величины в двух противоположных направлениях. В данной работе коэффициент рассчитывался как отношение диффузионной проницаемости мембраны, измеренной при ее различной ориентации к потоку электролита по формуле:

$$\eta_A = \frac{P_{\text{mod}}}{P_{\text{in}}}, \quad (6.1)$$

где  $\eta_A$  – коэффициент асимметрии;  $P_{\text{in}}$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, соответствующий случаю, когда модифицированная сторона обращена к потоку электролита;  $P_{\text{mod}}$  характеризует проницаемость, когда немодифицированная сторона обращена к диффузионному потоку. Концентрационные зависимости диффузионной

проницаемости для исходной мембраны МФ-4СК и данной серии композитов МФ-4СК/ПАНИ в растворах HCl, а также коэффициента диффузионной проницаемости представлены на рис. 6.1. Из рис. 6.1 видно, что даже после синтеза в течение 1 часа, диффузионная проницаемость существенно снижается, однако коэффициент асимметрии не превышает 0.9 для 0.9 М раствора HCl (рис. 6.1).

Зависимость диффузионной проницаемости от времени воздействия окислителя имеет немонотонный характер, и ее наименьшее значение достигает через 2 часа модифицирования. Вероятно, в течение первого часа синтез ПАНИ происходит в поверхностных слоях мембраны МФ-4СК, в то время как при увеличении времени синтеза имеет место уплотнение слоя ПАНИ на поверхности композита с последующим его расклиниванием и образование дополнительных каналов переноса электролита. Необходимо отметить, что коэффициент асимметрии уменьшается с ростом концентрации электролита, и имеет близкие значения для образцов, полученных в течение 2 и 3 ч воздействия окислителя.

На рис. 6.2 представлены СЭМ-микротографии поверхностей исходной МФ-4СК и композитов. Из рисунка видно, что на поверхности мембраны, контактировавшей в процессе синтеза с полимеризующими растворами, уже после 1 часа синтеза образуется микроразмерный слой полианилина (0.3-2.3 мкм), имеющий чешуйчатую структуру. При этом обратная сторона мембраны содержит выходы включений полианилина размером не более 20-50 нм, “проросшего” через мембрану в процессе автокаталитической полимеризации. С увеличением времени синтеза наблюдается агрегация наногранул ПАНИ в зерна размером до 80-100 нм.

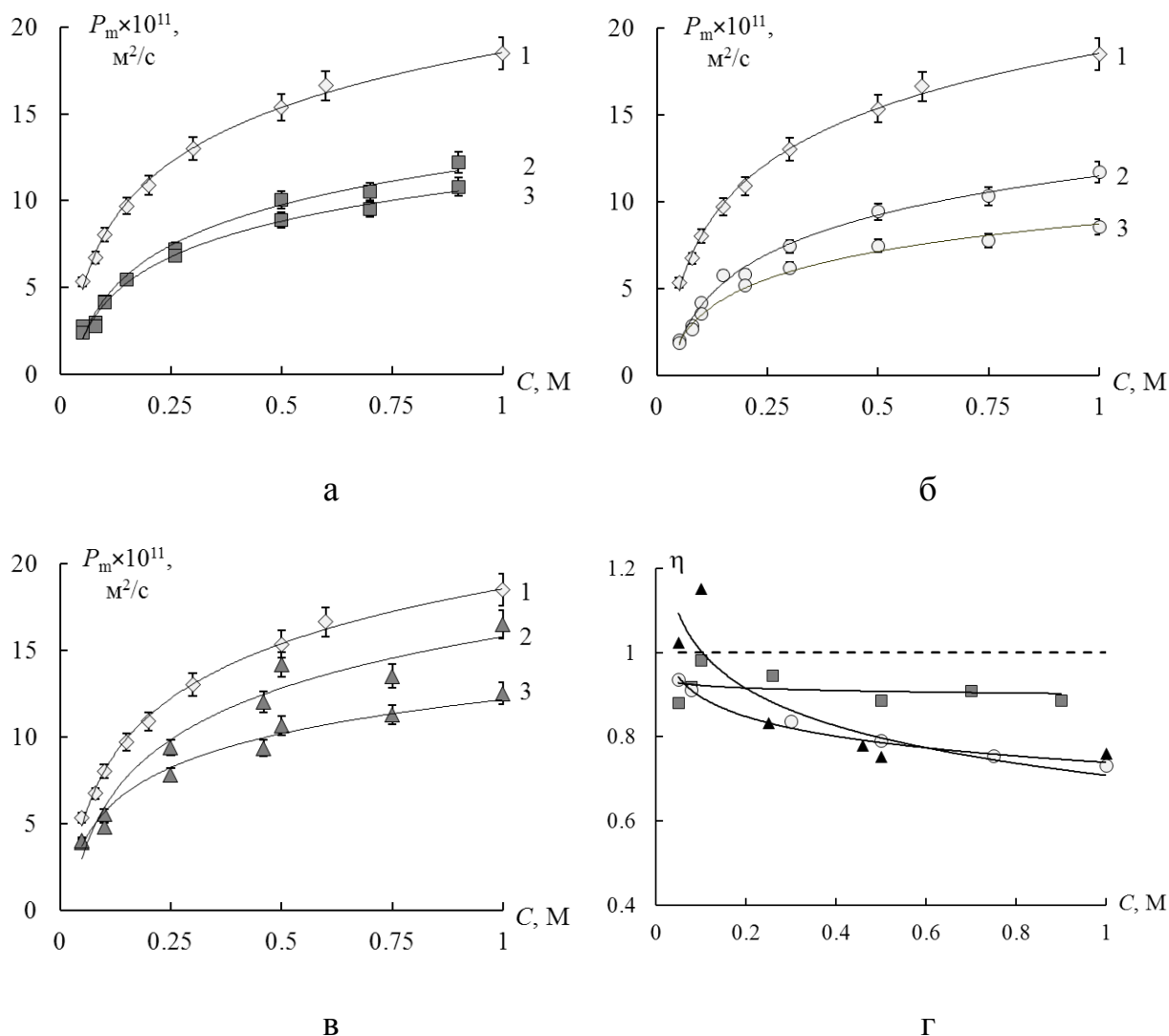
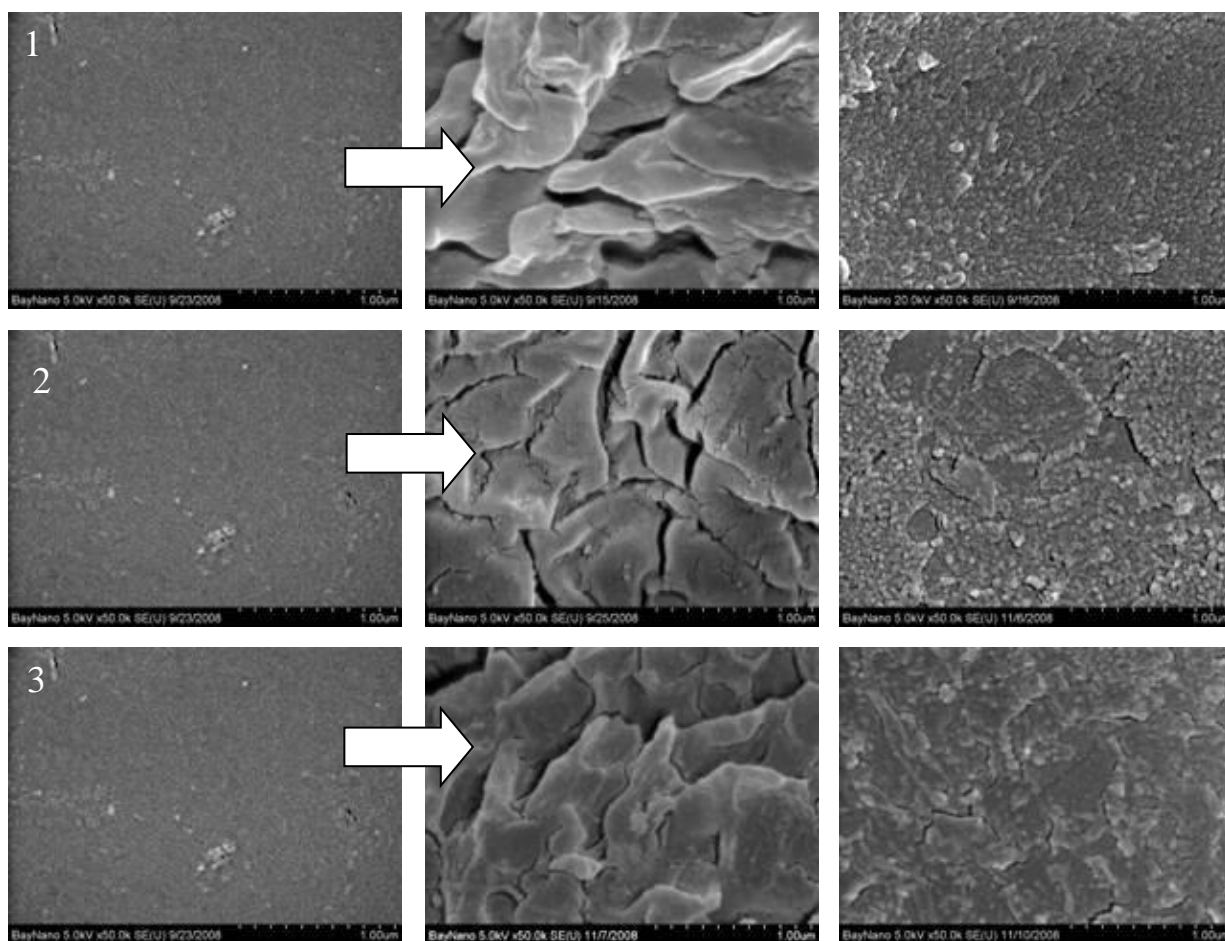


Рисунок 6.1 – Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости (а-в) и коэффициента асимметрии диффузионной проницаемости (г) композитных мембран МФ-4СК/ПАНИ-I-x в растворах HCl для различной ориентации мембраны по отношению к потоку электролита: а, б, в – 1, 2 и 3 часа синтеза соответственно. 1 – исходная МФ-4СК, 2 – модифицированная сторона обращена к воде  $P_{mod}$ , 3 – модифицированная сторона контактирует с раствором электролита  $P_{in}$



Исходная МФ-4СК

Сторона мембраны, контактировавшая с рабочими растворами в процессе синтеза

Сторона мембраны, контактировавшая с водой в процессе синтеза

Рисунок 6.2 – Изображения поверхности исходной мембраны МФ-4СК и композитов МФ-4СК/ПАНИ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии [110]. 1, 2, 3 – продолжительность полимеризации 1, 2, 3 часа, соответственно

Градиентное распределение полианилина в поверхностно модифицированных мембранах приводит к формированию полислоистых микроструктур “полианилин на полианилине” на модифицируемой поверхности. При этом электропроводность образцов уже после 1 часа синтеза уменьшается в 10 раз и сохраняет это значение для композитов после 2 и 3 часов синтеза [110].

## **6.2 Модельное описание диффузионной проницаемости бислойных мембран**

В работе [187] предложен подход к описанию электромассопереноса в бислойных ионообменных мембранах, основанный на концепции виртуального раствора и учитывающей особенности строения слоев. Проведенная авторами количественная оценка эффекта асимметрии интегрального коэффициента диффузионной проницаемости бислойных мембран различного структурного типа показала, что данный подход адекватно описывает этот эффект у мембран с четкой границей между слоями и устойчивыми характеристиками последних, например, обратноосмотических и ультрафильтрационных мембран. Однако в случае анизотропных мембран, модифицированных поверхностно-активными органическими веществами, у которых четкая граница отсутствует, имеет место несовпадение теоретически рассчитанного и экспериментально найденного коэффициента асимметрии диффузионной проницаемости. Указанное различие авторы объяснили размытостью границы между слоями мембраны, которая обуславливает неопределенность в выборе толщины слоев и затрудняет формирование в них фиксированных концентрационных профилей. В настоящей работе выполнено развитие указанного подхода к описанию диффузионной проницаемости бислойных мембран с учетом характеристик отдельных слоев.

### **6.2.1 Модель бислойной мембраны**

Рассмотрим мембранную систему, аналогичную системе, изученной в работе [187] и представленную на рис. 6.3. В данной системе бислойная мембрана омывается с двух сторон раствором электролита с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  ( $C_1 > C_2$ ), который интенсивно перемешивается с целью исключения влияния диффузионного слоя у межфазных границ мембрана/раствор на процесс диффузии электролита через мембрану. В процессе диффузионного переноса на границе между слоями мембраны имеет место непрерывность

концентрации виртуального раствора ( $C_0'$  и  $C_0''$ ), величина которой зависит от ориентации мембраны по отношению к потоку электролита, при этом  $C_0' \neq C_0''$ .

Мембрана состоит из двух слоев, имеющих разные свойства (параметры  $g_i$  и  $\beta_i$ , где  $i = 1$  или  $2$ ) и толщины  $l_1$  и  $l_2$  соответственно. В области разбавленных и умеренно концентрированных растворов (до 1 М) указанные параметры в соответствие с уравнением [221]

$$j_m = gC^{\beta_i} \quad (6.2)$$

где  $C$  – безразмерная концентрация, равная отношению реальной концентрации раствора к вспомогательной концентрации 1М, являются константами для конкретной мембраны и могут быть получены путем обработки концентрационной зависимости диффузионного потока через мембрану в воду ( $C_2=0$ ) в билогарифмических координатах  $\lg j_m - \lg C$ .

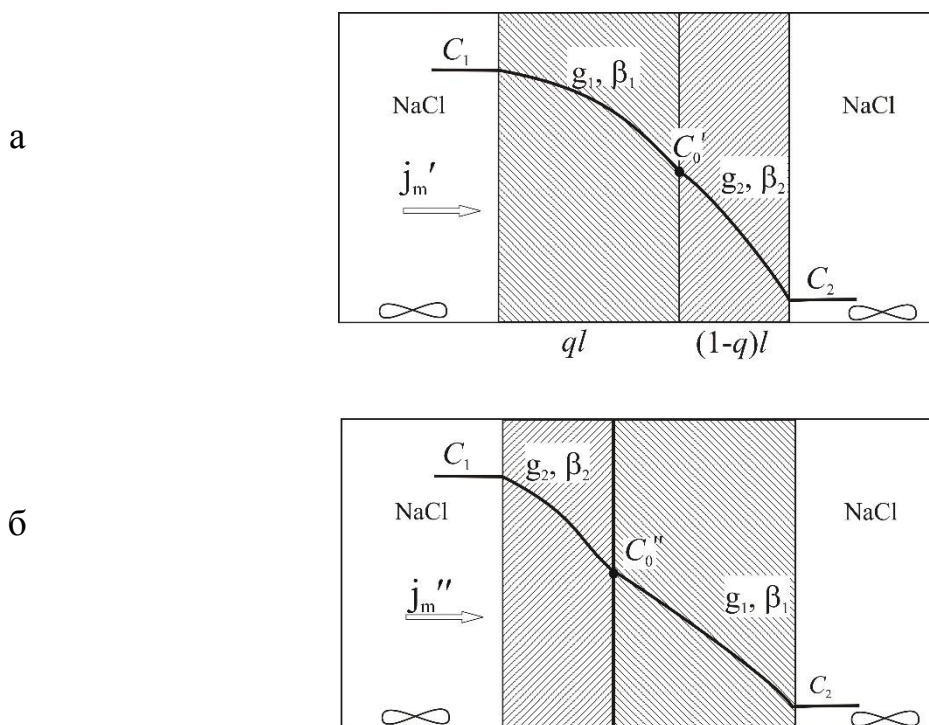


Рисунок 6.3 – Схематическое изображение системы бислойная мембрана/раствор хлорида натрия при различной ориентации мембраны к потоку электролита: а – мембрана ориентирована немодифицированной стороной к потоку электролита, б – обратная ориентация



Параметр  $\beta_j$ , равный тангенсу угла наклона указанной линейной зависимости, подробно описан в разделе 3.2. Параметр  $g$  (моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) характеризует совокупность свойств мембраны, выраженных в неявном виде и влияющих на диффузионный процесс и также может быть определен путем обработки концентрационных зависимостей плотности диффузионного потока в координатах  $\lg j_m - \lg C$ .

Известно, что между величиной диффузионного потока электролита через мембрану ( $j_m$ ) и дифференциальным коэффициентом ее диффузионной проницаемости ( $P_m^*$ ), существует прямо пропорциональная зависимость, вытекающая из I закона Фика:

$$j_m = \frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} P_m^* dC. \quad (6.3)$$

В соответствии с уравнением (6.3) величина потока электролита через каждый из слоев бислойной мембраны, ориентированной немодифицированной стороной к потоку электролита (рис. 6.3а), равна

$$j_m' = \frac{1}{l_1} \int_{C_1}^{C_0'} P_{m,1}^* dC; \quad (6.4)$$

$$j_m' = \frac{1}{l_2} \int_{C_0'}^{C_2} P_{m,2}^* dC. \quad (6.5)$$

Так как диффузионный перенос в каждом слое определяется не только его свойствами, но и концентрацией виртуального раствора на границе слоев, для противоположной ориентации бислойной мембраны в измерительной ячейке (рис. 6.3б) величина плотности потока  $j'$  изменится на  $j''$ :

$$j_m'' = \frac{1}{l_2} \int_{C_1}^{C_0'} P_{m,2}^* dC; \quad (6.6)$$

$$j_m'' = \frac{1}{l_1} \int_{C_0'}^{C_2} P_{m,1}^* dC. \quad (6.7)$$

На основании экспериментальных данных можно определить интегральный коэффициент диффузионной проницаемости в соответствии с уравнением:

$$j_m = -P_m \frac{C_2 - C_1}{l}. \quad (6.8)$$

Принимая во внимание выражение, отражающее связь между дифференциальным и интегральным коэффициентами диффузионной проницаемости:

$$P_m^* = P_m \beta_j = \beta_j g l C^{\beta_j - 1}, \quad (6.9)$$

и условие непрерывности концентрации виртуального раствора на границе между слоями авторы работы [187] получили аналитическое решение интегральных уравнений (6.4) – (6.7) в виде (6.10) – (6.13):

$$j_m' = g_2 (C_2^{\beta_{j,2}} - C_0^{\beta_{j,2}}); \quad (6.10) \quad j_m' = g_1 (C_0^{\beta_{j,1}} - C_1^{\beta_{j,1}}); \quad (6.11)$$

$$j_m'' = g_1 (C_2^{\beta_{j,1}} - C_0^{\beta_{j,1}}); \quad (6.12) \quad j_m'' = g_2 (C_0^{\beta_{j,2}} - C_1^{\beta_{j,2}}). \quad (6.13)$$

Так как в условиях стационарного диффузионного переноса поток электролита через мембрану и потоки, проходящие через ее отдельные слои, равны при фиксированном положении мембраны относительно потока, то данный подход позволяет рассчитать концентрацию на внутренней границе слоев, зная концентрацию электролита по обе стороны от мембраны и параметры  $g$  и  $\beta_j$  для каждого ее слоя. При решении подбирается такое значение концентрации раствора на границе слоев  $C_0$ , при котором потоки через отдельные слои одинаковы.

Следует отметить, что в уравнения (6.10) – (6.13) толщины слоев  $l_1$  и  $l_2$  не содержатся в явном виде. Их влияние учитывается косвенно при расчете дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости по уравнению (3.4) на основании экспериментальных результатов по диффузии электролита через мембрану в воду.

На рис. 6.4а представлены концентрационные зависимости плотности диффузионного потока HCl через мембраны МФ-4СК различной толщины. Как видно из рисунка, величина плотности потока обратно пропорциональна толщине мембраны. Подобный эффект ранее отмечался авторами [295] при теоретическом анализе диффузионной проницаемости мембран для электролитов различной природы. На рис. 6.4б представлены данные

концентрационные зависимости в билогарифмических координатах, на основании которых можно оценить значения параметров  $g$  и  $\beta_j$  согласно уравнению (6.2). Как видно из уравнений прямых, приведенных на рис. 6.4б, значения параметра  $\beta_j$  имеют близкие величины, в то время как значения параметра  $g$  различаются примерно в 1.5 раза и составляют  $2.26 \times 10^{-9}$  и  $3.77 \times 10^{-9}$  моль  $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$  для образцов толщиной 0.226 и 0.145 мм, соответственно. В данной работе, сделано предположение, что величина параметра  $g$  зависит от толщины мембраны согласно формуле:

$$g = g' / l, \quad (6.14)$$

где  $g'$  – эмпирический коэффициент, который по физическому смыслу соответствует плотности диффузионного потока через мембрану единичной толщины при единичной концентрации и характеризует свойства материала, моль  $\cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Оценка значений  $g'$  для образцов, представленных на рис. 6.4, показала, что они близки и составляют 5.4 и 5.1 моль  $\cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  образцов толщиной 0.226 и 0.145 мм, что подтверждает сделанное предположение.

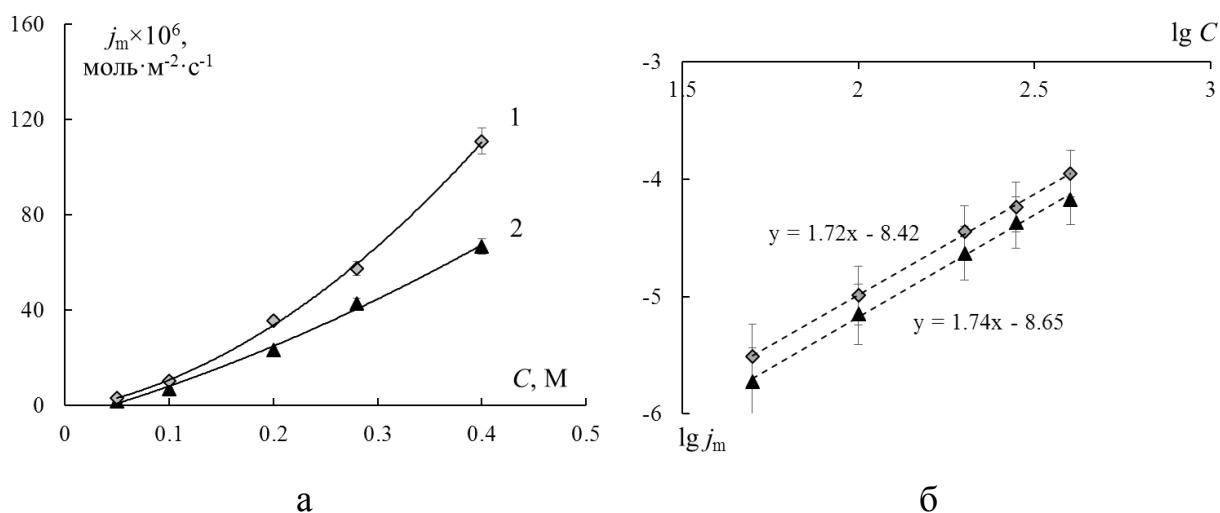


Рисунок 6.4 – Зависимости плотности диффузионного потока HCl от концентрации в прямых (а) и билогарифмических (б) координатах через мембрану МФ-4СК различной толщины: 1, 2 – 0.145, 0.226 мм

Подстановка формулы (6.14) в (6.3) и замена  $l_1$  и  $l_2$  на  $(1-q_1)l$  и  $q_1l$ , где  $q_1$  – параметр, характеризующий долю толщины модифицированного слоя от общей толщины мембраны  $l$ , приводит к выражениям вида:

$$j_m' = \frac{g_2'}{q_l l} (C_2^{\beta_2} - C_0^{\beta_2}); \quad (6.15) \quad j_m' = \frac{g_1'}{(1-q_l)l} (C_0^{\beta_1} - C_1^{\beta_1}); \quad (6.16)$$

$$j_m'' = \frac{g_1'}{(1-q_l)l} (C_2^{\beta_1} - C_0^{\beta_1}); \quad (6.17) \quad j_m'' = \frac{g_2'}{q_l l} (C_0^{\beta_2} - C_1^{\beta_2}). \quad (6.18)$$

В этом случае при расчете плотности диффузионного потока через бислойную мембрану в качестве подгоночных параметров выступает не только концентрация виртуального раствора на границе слоев мембраны, но и доля модифицированного слоя. При диффузии электролита в воду ( $C_2=0$ ) уравнения (6.15) и (6.17) упрощаются и принимают вид:

$$j_m' = -\frac{g_2'}{q_l l} C_0^{\beta_2}; \quad (6.19)$$

$$j_m'' = -\frac{g_1'}{(1-q_l)l} C_0^{\beta_1}; \quad (6.20)$$

Таким образом, развитый модельный подход позволяет не только рассчитать величину диффузионного потока через бислойную мембрану и найти концентрацию виртуального раствора на внутренней границе  $C_0$ , но и определить толщины слоев.

### 6.2.2 Экспериментальная проверка модели биполярной мембраны

Для проверки предложенного подхода в качестве объекта исследования была использована перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург), модифицированная полианилином. Синтез полианилина проводился на одной поверхности мембраны (образец МФ-4СК/ПАНИ-II) методом последовательной диффузии концентрированных растворов мономера (солянокислого анилина) и окислителя (персульфата аммония) через мембрану в воду [260]. Время синтеза составляло 25 мин. Для того, чтобы получить образец, диффузионные характеристики которого такие же, как у модифицированного слоя, был получен объемно-модифицированный

образец МФ-4СК/ПАНИ-О в результате синтеза полианилина в тех же условиях на обеих сторонах мембраны МФ-4СК.

Диффузионную проницаемость образцов изучали в растворах хлоридов натрия и соляной кислоты при диффузии электролита заданной концентрации через мембрану в воду.

На основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей диффузионного потока электролита через мембрану в воду были рассчитаны интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости исходной мембраны МФ-4СК и композитов МФ-4СК/ПАНИ-II и МФ-4СК/ПАНИ-О, которые представлены на рис. 6.5.

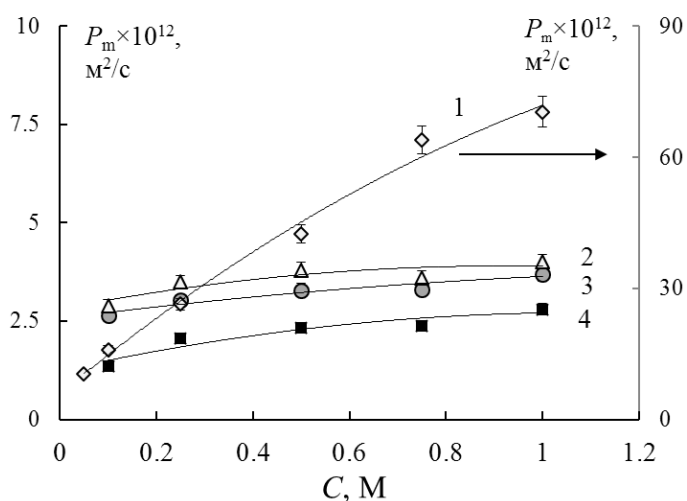


Рисунок 6.5 – Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl: 1 – МФ-4СК, 2, 3 – немодифицированная и модифицированная поверхности мембраны МФ-4СК/ПАНИ-II обращены к потоку электролита, 4 – композит МФ-4СК/ПАНИ-О

Как видно из рисунка, модифицирование перфторированной мембраны полианилином ведет к существенному уменьшению ее диффузионной проницаемости. При этом образец, модифицированный с двух сторон, имеет наименьшую диффузионную проницаемость, что указывает на снижающее действие модификатора на диффузионные характеристики мембраны МФ-4СК и согласуется с результатами, полученными ранее [260]. Эффект асимметрии диффузионных свойств композитов МФ-4СК/ПАНИ-I не

превышает 10 % в исследованном диапазоне концентраций растворов электролита.

Полученные концентрационные зависимости диффузионного потока для исходной и объемно модифицированной мембран были обработаны согласно уравнения (6.2) в координатах  $\lg j_m - \lg C$  ( $j_m$ , моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $C$ , моль·м<sup>-3</sup>), что позволило определить значения  $\beta_j$  и  $g'$  для каждого из слоев, представленные в таблице 6.1. Полученные значения параметров  $\beta_j$  и  $g'$  были использованы для расчета диффузионного потока NaCl через мембрану МФ-4СК/ПАНИ-II в воду по модели, разработанной авторами [187], без учета толщин слоев в этом образце. Результаты расчета представлены на рис. 6.6.

Таблица 6.1 – Модельные параметры каждого слоя бислойной мембраны

Мембрана	NaCl		HCl	
	$\beta_j$	$g' \times 10^{13}$ , моль·м <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\beta_j$	$g' \times 10^{12}$ , моль·м <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>
МФ-4СК	1.65	7.88	1.40	12.9
МФ-4СК/ПАНИ-О	1.28	2.44	1.27	4.07

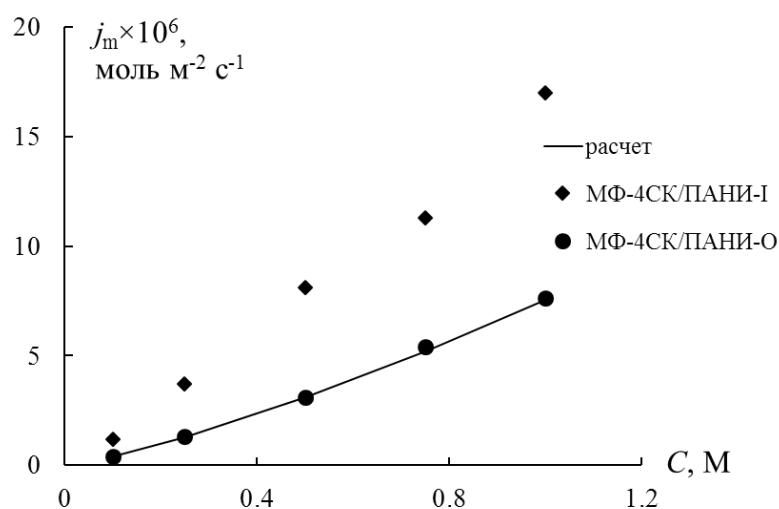


Рисунок 6.6 – Экспериментальные (точки) концентрационные зависимости диффузионного потока NaCl через мембраны МФ-4СК/ПАНИ-II, МФ-4СК/ПАНИ-О и результат расчёта по уравнению (6.10) – (6.13) диффузионного потока через МФ-4СК/ПАНИ-II

Как видно из рисунка, рассчитанная кривая (сплошная линия) существенно отличается от экспериментальных результатов (точки и пунктирная кривая). Аналогичные результаты были получены авторами [187] при описании диффузионного поведения анизотропных ионообменных мембран, поверхностно насыщенных крупными органическими ионами. Таким образом, данный подход недостаточно точно описывает диффузионную проницаемость не только мембран, насыщенных крупными органическими ионами, но и модифицированных полианилином.

Для исследованных мембран выполнен расчет по предложенной модели по уравнениям (6.16), (6.18) – (6.20) которая учитывает не только концентрацию виртуального раствора на внутренней границе между слоями, но и соотношение толщин слоев. На рисунке 6.7а,б представлены концентрационные зависимости диффузионного потока, рассчитанный с учетом разных толщин слоев.

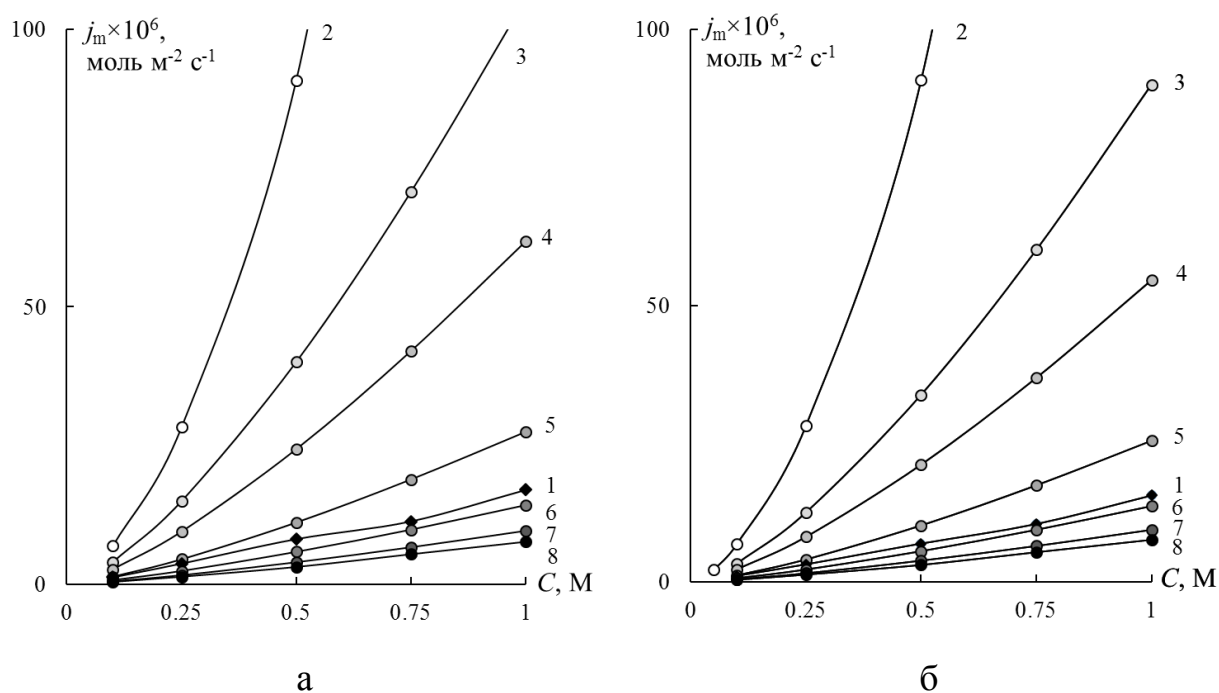


Рисунок 6.7 – Концентрационные зависимости диффузионного потока хлорида натрия при ориентации модифицированной (а) и немодифицированной (б) поверхностями мембраны МФ-4СК/ПАНИ-II к потоку электролита, полученные экспериментально (кривая 1) и рассчитанные при различной доле модифицированного слоя от толщины мембраны (кривые 2-8): 0 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.25 (5), 0.5 (6), 0.75 (7), 1 (8)

На данном рисунке образцам исходной МФ-4СК и МФ4СК/ПАНИ-О соответствуют значения  $q_l$  равные 0 и 1. Можно видеть, что диффузионный поток существенно зависит от доли толщины модифицированного слоя. Экспериментальные значения диффузионного потока для образца МФ-4СК/ПАНИ-II находятся между расчетными кривыми, соответствующими долям модифицированного слоя, равным 0.25 и 0.5, и доля модифицированного слоя составила 0.45 от толщины мембраны. При изменении ориентации образца по отношению к потоку электролита толщина слоя колеблется в пределах 10%, что сопоставимо с экспериментальной погрешностью.

В работе [180] исследованы оптические изображения срезов композитных мембран, полученных в условиях, идентичных условиям модифицирования образца МФ-4СК/ПАНИ-II, и показано, что толщина модифицированного слоя составляет 30 – 65% и определяется влагосодержанием мембраны. Таким образом, показано что расчет по модели позволяет адекватно оценить толщину модифицированного слоя.

На рисунке 6.8 представлена концентрация виртуального раствора на внутренней границе между слоями при различной ориентации мембраны МФ-4СК/ПАНИ-II к потоку электролита при  $q_l = 0.45$ .

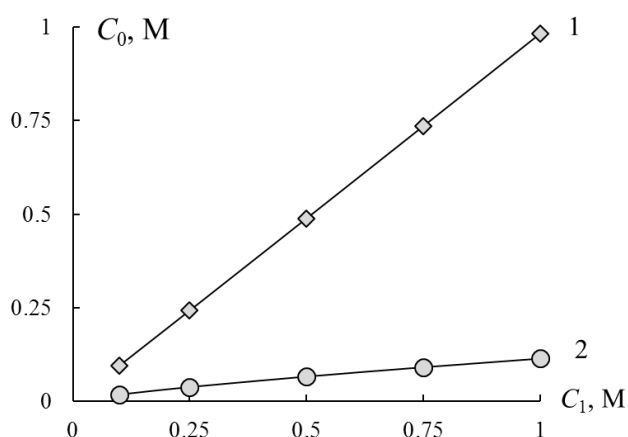


Рисунок 6.8 – Зависимость концентрации виртуального раствора ( $C_0$ ) от концентрации диффундирующего электролита ( $C_1$ ) для исследуемой мембраны МФ-4СК/ПАНИ-II ( $q = 0.45$ ) при ориентации немодифицированным (1) и модифицированным (2) слоем к потоку NaCl



Видно, что в полном согласии со сделанным предположением, модифицированный слой оказывает сильное понижающее действие на диффузионный перенос через бислойную мембрану, и концентрация виртуального раствора всегда ниже в случае ориентации мембраны модифицированным слоем к потоку электролита по сравнению с обратной ориентацией независимо от концентрации диффундирующего электролита.

Для проверки предложенного подхода была выполнена оценка толщины слоев для серии перфторированных мембран МФ-4СК/ПАНИ-I, модифицированных полианилином в течение 1, 2 и 3 часов (раздел 6.1). Данные по диффузионной проницаемости указанной серии мембран в растворах HCl представлены на рис. 6.1. Для расчета использовали параметры  $\beta_j$  и  $g'$  для мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ-O, рассчитанные на основании концентрационных зависимостей диффузионного потока в растворах HCl. Рассчитанные значения параметров приведены в таблице 6.2. Увеличение времени полимеризации должно приводить к возрастанию толщины модифицированного слоя и, как следствие, к снижению диффузионной проницаемости. Данная закономерности выполняется для образцов, модифицированных в течение 1 и 2 часов. При увеличении времени модифицирования до 3 часов диффузионная проницаемость возрастает, как и электроосмотическая проницаемость [308], что обусловлено расклинивающим действием полианилина на кластерную фазу перфторированной мембраны и связано с изменением морфологии модифицированного слоя.

Результаты оценки толщины слоев при различной ориентации мембраны, выполненные разработанным нами способом с учетом толщин слоев анизотропной мембраны, представлены в таблице 6.2. Из таблицы видно, что для всех композитных образцов доля толщины модифицированного слоя при различной ориентации мембраны к потоку электролита совпадает в пределах 20 % погрешности. Это указывает на возможности переноса модельных параметров композитной мембраны МФ-4СК/ПАНИ-I на свойства

Таблица 6.2 – Результаты оценки доли модифицированного слоя в бислойных мембранах МФ-4СК/ПАНИ-I-1, МФ-4СК/ПАНИ-I-2, МФ-4СК/ПАНИ-I-3

Бислойная мембрана	Доля модифицированного слоя в мембране $q_i$			
	Модифицированный слой обращен к потоку электролита	Немодифицированный слой обращен к потоку электролита	На основании данных оптической микроскопии срезов мембран [308, 302]	В рамках модели бислойной тонкопористой мембраны [308]
МФ-4СК/ ПАНИ-I-1	0.07	0.08	0.10	0.38
МФ-4СК/ ПАНИ-I-2	0.10	0.11	0.16	0.79
МФ-4СК/ ПАНИ-I-3	0.07	0.05	0.35	0.95

бислойных мембран МФ-4СК/ПАНИ-I, полученных в других условиях модифицирования. Для композитов МФ-4СК/ПАНИ-I-1 и МФ-4СК/ПАНИ-I-2 толщина слоев хорошо согласуется с результатами оценки толщины модифицированного слоя на основании изучения оптических изображений срезов композитных мембран, а также соотношения толщин в рамках бислойной тонкопористой мембраны [308], приведенными в таблице 6.2. По результатам расчета по уравнениям (6.16), (6.18) – (6.20) для образца МФ-4СК/ПАНИ-II-3 наблюдается снижение толщины слоя, в то время как по данным оптической микроскопии она увеличивается. Такое расхождение между экспериментом и расчетом обусловлено изменением свойств слоев, связанное в том числе с проращением цепей полианилина через мембрану и изменения структуры слоя полианилина на поверхности мембраны, что ограничивает использование характеристик мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ-O для описания свойств образца МФ-4СК/ПАНИ-I-3.

#### **Вывод по главе:**

Развит модельный подход к описанию диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран, учитывающий не только свойства

отдельных слоев и концентрацию виртуального раствора на границе между слоями, но и их толщины. Верификация предложенного подхода проведена на примере перфторированной мембраны МФ-4СК, модифицированной полианилином. Показано удовлетворительное совпадение толщины модифицированного слоя, рассчитанной по модели и найденной из результатов изучения срезов мембран оптическим методом. Установлена корреляция в изменении толщины модифицированного слоя от времени синтеза полианилина в мембране. Показана адекватность применения данной модели для описания диффузионной проницаемости перфторированных мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [252, 287,303, 308].

## 7 Применение перколяционной модели для описания проводимости ионообменных материалов

### 7.1 Перколяционные эффекты в ионообменных материалах

Теория перколяции (проводимости) описывает проводящие свойства системы, представляющей собой смесь расположенных хаотично проводящих и непроводящих фрагментов, характеризующихся определенными объемными долями. Свойства таких систем имеют ступенчатый характер в зависимости от соотношения компонентов. При объемной доле проводящих узлов ( $\varphi$ ) меньше некоторого критического значения  $\varphi_{cr}$ , называемого порогом перколяции, имеется сеть изолированных проводящих кластеров, при  $\varphi > \varphi_{cr}$  образуется бесконечный кластер, который растет и поглощает более мелкие (рис. 7.1).

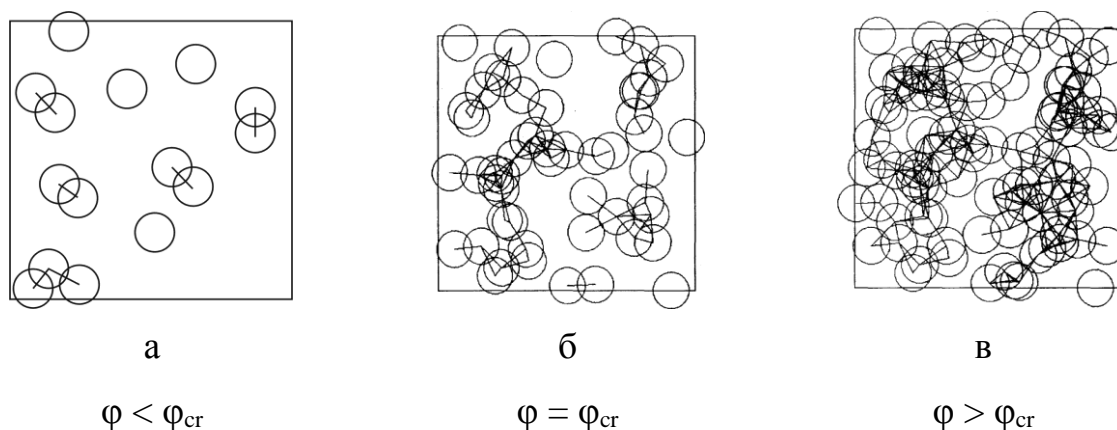


Рисунок 7.1 – Схема формирования перколяционного пути в ионообменных мембранах [183]

Электропроводность вблизи порога перколяции описывается уравнением [67, 126]:

$$\kappa = \kappa^0 (\varphi - \varphi_{cr})^\tau \quad (7.1)$$

где  $\kappa$  – измеряемое значение удельной электропроводности;  $\kappa^0$  – множитель, по смыслу соответствующий удельной электропроводности проводящей фазы;  $\varphi$  и  $\varphi_{cr}$  – объемная доля проводящих узлов и ее критическое значение (порог перколяции), при котором формируется путь протекания тока,  $\tau$  – критический индекс электропроводности, который зависит от формы и взаимного расположения частиц. Обработка представленной зависимости в

полулогарифмических координатах  $\lg \kappa = f(\varphi)$  позволяет определить величину порога перколяции  $\varphi_{cr}$ , а последующая линеаризация в координатах  $\lg(\kappa) - \lg(\varphi - \varphi_{cr})$  дает информацию о величинах параметров  $\kappa^0$  и  $\tau$ , значения которых соответствуют точке пересечения прямой с осью ординат и ее наклону.

Ионообменные материалы являются перколяционными системами, поскольку представляют собой чередование проводящих и непроводящих фрагментов. При набухании ионитов, вода заполняет структурные полости, и в качестве проводящей фазы выступают гидратированные фиксированные группы и противоионы. Для ионообменных материалов выделяют два вида перколяционных переходов по данным работы [183]. Перколяционный переход первого рода достижение определенной степени набухания для формирования перколяционного пути [155]. На основании анализа кривых адсорбции-десорбции воды мембраной из пара и распределения пор в перфторированных мембранах предложена модель, которая предполагает, что при набухании в первую очередь происходит адсорбция воды на стенках пор в области фиксированных групп, а затем капиллярная конденсация [26]. При этом порог перколяции соответствует величине влажности среды, при которой начинает происходить капиллярная конденсация в самых тонких порах радиусом около 1 нм, и образуется непрерывный перколяционный путь. При этом критическая объемная доля проводящей фазы, то есть «раствора» фиксированных ионов в воде, для перфторированной мембраны Нафион-117 зависит от ионной формы мембраны и может находиться в интервале удельной влагоемкости от 8 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{SO}_3^-$  для  $\text{H}^+$ -формы до 12 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{SO}_3^-$  для  $\text{Al}^{3+}$ -формы [55, 183]. Расчеты методом молекулярной динамики показали, что 5 молекул воды составляют первичную гидратную оболочку  $\text{SO}_3^-$ -групп [39], а остальная вода, сверх этого количества, формирует свободный раствор. Перколяционный переход второго рода соответствует наличию достаточного количества фиксированных ионов для формирования непрерывного пути переноса зарядов и регулируется на стадии

синтеза [153]. Дополнительный тип перколяционного перехода соответствует введению в объем полимера электропроводящего модификатора в количестве достаточном для обеспечения проводимости модифицированного материала в сухом состоянии [186, 311]. В качестве таких модификаторов могут выступать металлические частицы или сопряженные полимеры. Большое количество работ посвящено изучению перколяционных систем, содержащих полианилин [30, 36, 61, 309].

### **7.1.1 Эффекты электрической перколяции в перфторированных мембранах, модифицированных полианилином**

В литературе электропроводность композитных мембран на основе сульфокатионообменников и ПАНИ исследуется с точки зрения повышения их протонной проводимости и предотвращения шунтирования мембраны за счет электронной проводимости ПАНИ. В большинстве случаев наблюдается увеличение протонной проводимости мембраны при введении полианилина [100, 101, 277], что обусловлено вкладом электропроводности ПАНИ как протонного проводника. Однако до сих пор остается открытым вопрос о вкладе электронной проводимости ПАНИ в суммарную электронно-ионную проводимость композита, а также о возможности формирования перколяционного пути переноса электронов по системе сопряженных связей ПАНИ в объеме темплатной матрицы, так как количество модификатора, которое можно разместить в структурных полостях перфторированной мембраны, ограничено энергией эластичной деформации фторэтиленовых цепей. Изучение возможности формирования перколяционного пути в композитах, полученных на основе промышленных перфторированных мембран и полианилина, в сухом состоянии была получена серия образцов, модифицированных ПАНИ методом окислительной полимеризации анилина при погружении образцов перфторированных мембран в смесь растворов мономера (сернокислого анилина) и окислителя ( $\text{FeCl}_3$  на фоне  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). Время контакта мембраны с рабочим раствором варьировалось от 5 часов до

30 суток. В качестве базовой матрицы для данного синтеза использовали перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК с одинаковой обменной емкостью и различной толщиной.

На рис. 7.2а представлены зависимости содержания воды и ПАНИ ( $W_{\text{ПАНИ}}$ ) в композитах от времени синтеза. Из рисунка видно, что с увеличением времени синтеза растет массовая доля ПАНИ в композитных мембранах, которая достигает предельных значений 0.172 и 0.22 для образцов толщиной 0.075 и 0.16 мм, соответственно.

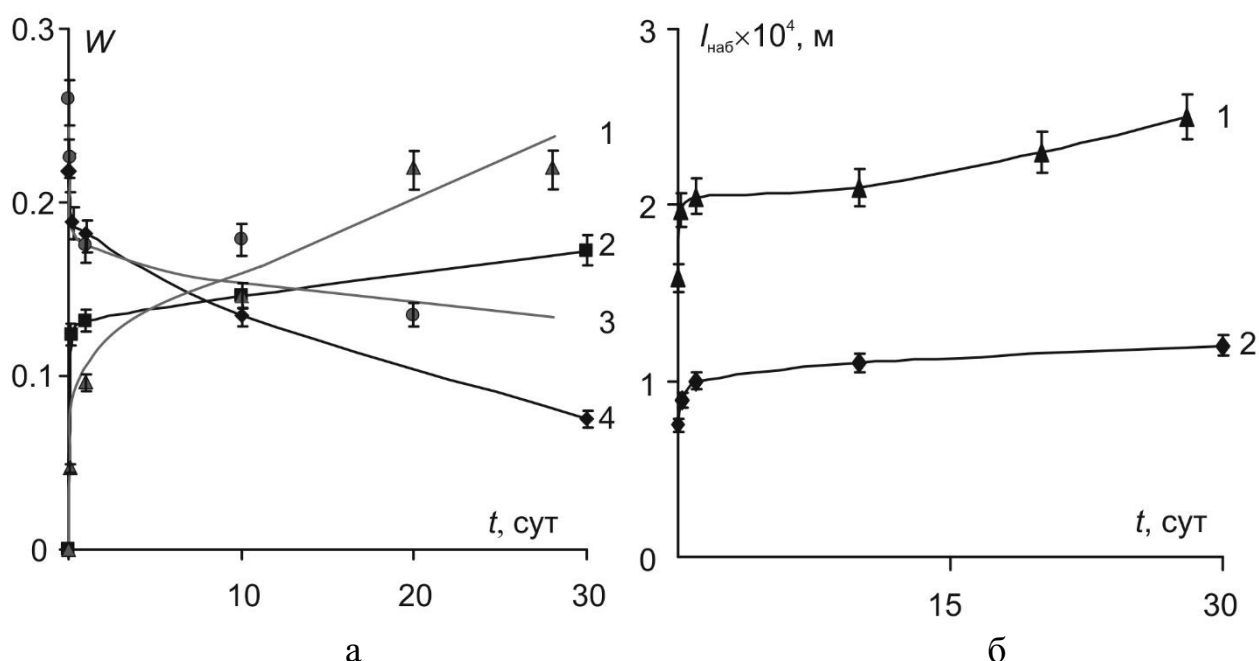


Рисунок 7.2 – Влияние времени синтеза ПАНИ на: а – содержание ПАНИ (кривые 1, 2) и воды (кривые 3, 4) в композитах; б – толщину композитных мембран. 1, 3 – мембрана МФ-4СК толщиной 0.16 мм; 2, 4 – мембрана МФ-4СК толщиной 0.075 мм

Эти значения соответствуют примерно одинаковым эффектам снижения гидрофильности композитных мембран (в среднем на 50-60%). Очевидно, что внедрение полианилина в базовую мембрану изменяет ее гидрофильно-гидрофобный баланс из-за вытеснения воды из водно-кластерных областей. При этом происходит увеличение толщины композитов на  $\approx 60\%$  (рис. 7.2б). Исследование морфологии поверхности композитов, полученных в аналогичных условиях синтеза методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 7.3 а-в) показало, что полианилин локализуется также в

поверхностных слоях мембраны, что приводит к «обрастанию» композитной пленки пористым слоем ПАНИ (диаметр пор достигает  $\approx 10$  мкм при синтезе в течение 30 суток). Рельеф поверхности определяется микродоменами ПАНИ диаметром от 300 нм до 1.4 мкм и высотой до 300 нм.

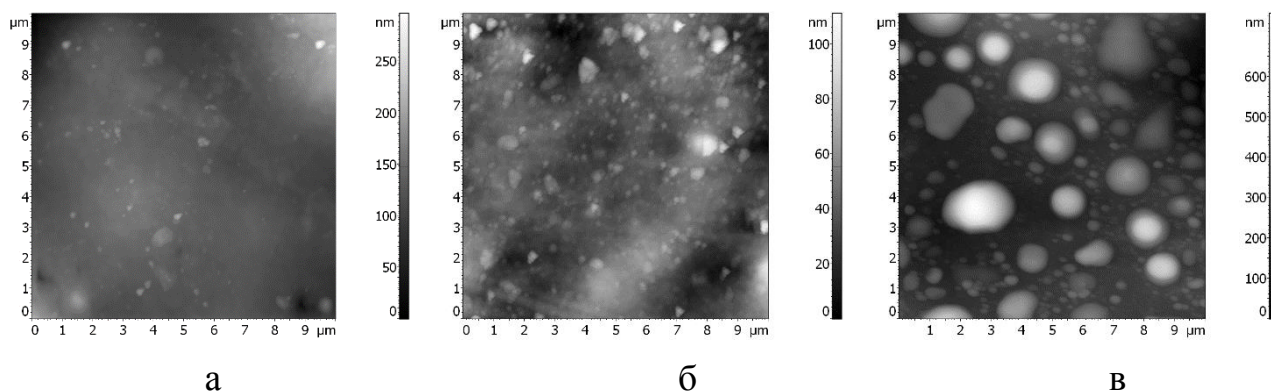


Рисунок 7.3 – Изображения АСМ исходной МФ-4СК (а) и композитов МФ-4СК/ПАНИ после 5ч (б) и 30 суток (в) синтеза

Результаты измерений удельной электропроводности композитных мембран ( $\kappa_m$ ) в растворе 0.1 М НСl, отнесенной к электропроводности исходной мембраны МФ-4СК ( $\kappa_m^0$ ), как функции времени синтеза представлены на рис. 7.4а [31]. Из рисунка видно, что полученные значения согласуются с представленными в литературе данными [94, 116, 148].

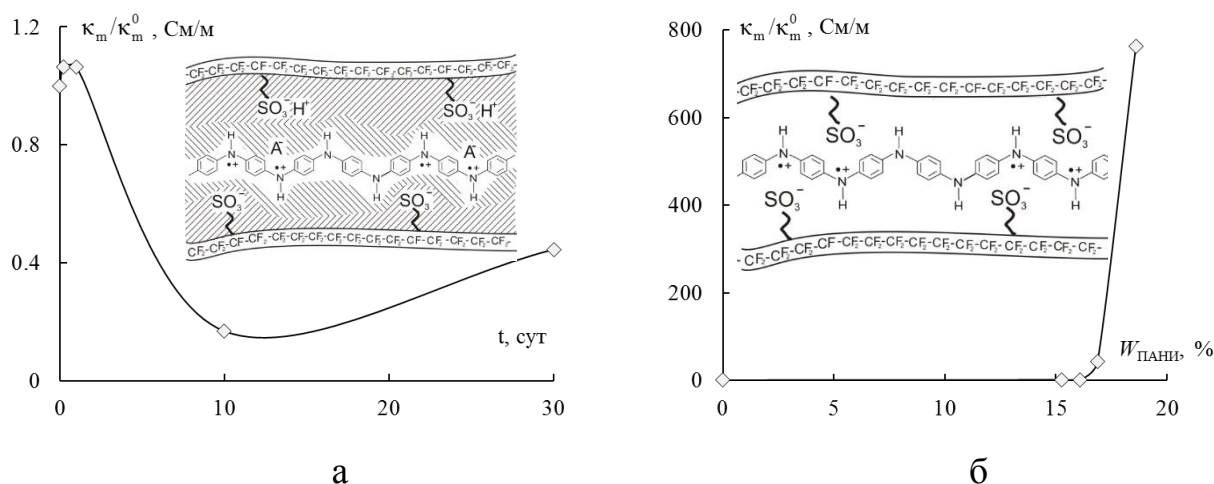


Рисунок 7.4 – Зависимости относительной электропроводности набухших композитов МФ-4СК/ПАНИ от времени синтеза в 0.1 М растворе НСl (а) и высушенных после отмытки водой образцов от содержания в них ПАНИ (б).

Вставки показывают структуру интерполимерного комплекса МФ-4СК/ПАНИ в набухом и сухом состояниях, соответственно



Необходимо отметить, что синтез ПАНИ в течение суток приводит к некоторому увеличению удельной электропроводности образцов. По сравнению с базовой мембраной МФ-4СК, в которой протон переносится по цепочке протон-гидратных кластеров, появление эмеральдиновых включений приводит к возрастанию электропроводности, обусловленному, вероятно, вкладом протонной проводимости полиэмеральдина [108]. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к снижению электропроводности композита за счет снижения влагосодержания мембраны.

На рис. 7.4б представлены зависимости относительной электропроводности композитных мембран (толщиной 0.075 мм), отмытых водой и подвергнутых вакуумной сушке, от содержания в них полианилина. Видно, что для данной серии сухих образцов наблюдается ступенчатый рост электропроводности композитов на рубеже 10 суток синтеза, что соответствует содержанию полианилина 0.17 по массе (в расчете на сухой образец). По сравнению с исходной мембраной, электропроводность композита, полученного при тридцатисуточном синтезе, выше в 1000 раз и составляет  $0.25 \pm 0.03$  См/м, что вызвано накоплением полианилина в матрице МФ-4СК, который дает основной вклад в проводимость сухой мембраны.

### **7.1.2 Расчет проводимости полианилина на основе обработки данных по электропроводности композитов МФ-4СК/ПАНИ**

В полученных композитах в сухом состоянии фактически имеется дисперсия частиц полианилина сложной геометрической формы в инертной среде. Частицы находятся главным образом в полостях и каналах мембранной матрицы. Для оценки электропроводности кластеров ПАНИ, находящихся в высушенных композитах, данные по проводимости образцов были обработаны в рамках теории перколяции, используя логарифмическую форму уравнения (7.1):

$$\lg \kappa_m = \lg \kappa_m^0 + \tau \lg (\varphi - \varphi_{cr}). \quad (7.2)$$

В композите после вакуумной сушки единственной проводящей фазой является ПАНИ. Таким образом, для расчета параметров перколяционной модели необходимо определить объемную долю ПАНИ, которая, очевидно, может быть найдена по следующей формуле

$$\varphi = \frac{V_{\text{ПАНИ}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_{\text{ПАНИ}}}{V_{\text{м}} + V_{\text{ПАНИ}}}, \quad (7.3)$$

где  $V_{\text{tot}}$ ,  $V_{\text{м}}$ ,  $V_{\text{ПАНИ}}$  – общий объем, объем перфторированной матрицы и полианилина, соответственно. Так как

$$V_{\text{м}} = \frac{m_{\text{м}}}{\rho_{\text{dry}}} = \frac{(1 - W_{\text{ПАНИ}})m_{\text{tot}}}{\rho_{\text{dry}}}, \quad (7.4)$$

$$V_{\text{ПАНИ}} = \frac{m_{\text{ПАНИ}}}{\rho_{\text{ПАНИ}}} = \frac{W_{\text{ПАНИ}}m_{\text{tot}}}{\rho_{\text{ПАНИ}}}, \quad (7.5)$$

где  $m_{\text{tot}}$ ,  $m_{\text{м}}$ ,  $m_{\text{ПАНИ}}$  – массы ионообменного материала, перфторированной матрицы и проводящей фазы ПАНИ;  $\rho_{\text{ПАНИ}}$ ,  $\rho_{\text{dry}}$ ,  $\rho$  – соответствующие плотности проводящей фазы, перфторированной мембраны в сухом состоянии и ионообменного материала;  $W_{\text{ПАНИ}}$  – массовая доля ПАНИ в композите, после несложных преобразований получаем следующее выражение для объемной доли ПАНИ в сухом композите:

$$\varphi = \frac{W_{\text{ПАНИ}}\rho_{\text{dry}}}{W_{\text{ПАНИ}}\rho_{\text{dry}} + (1 - W_{\text{ПАНИ}})\rho_{\text{ПАНИ}}}. \quad (7.6)$$

Заметим, что плотность ПАНИ равна  $\rho_{\text{ПАНИ}} = 1.33 \text{ г см}^{-3}$  [144], а плотность сухой МФ-4СК составляет  $\rho_{\text{dry}} = 2.13 \text{ г см}^{-3}$  [205].

На рис. 7.5а представлена зависимость проводимости композита  $\kappa$  от объемной доли ПАНИ ( $\varphi$ ), рассчитанной по уравнению (7.2). Из данной зависимости методом касательных было определено значение  $\varphi_{\text{cr}}$ , которое составило  $0.23 \pm 0.01$ . Линейная аппроксимация зависимости  $\lg \kappa_{\text{м}} - \lg (\varphi - \varphi_{\text{cr}})$  (рис. 7.5б) позволила определить параметры  $\kappa_{\text{м}}^0$  и  $\tau = 2.6 \pm 0.2$  по точке пересечения прямой с осью ординат и ее наклону. Полученные нами значения параметров уравнения (7.1) близки к теоретическим для сферических частиц ( $\varphi_{\text{cr}} = 0.15 \pm 0.03$ ,  $\tau = 1.6 \pm 0.1$ ), хотя и имеют несколько более высокие значения.

Причиной отклонения экспериментальных значений перколяционных параметров от теоретических может быть нитевидная и зернистая геометрии надмолекулярных структур полианилина внутри мембраны [119]. Кроме того, расчет объемной доли полианилина был выполнен в предположении, что плотность полианилина в объеме перфторированной матрицы, допированного соляной кислотой и перфторсульфокислотой, равна плотности полианилина гидрохлорида ( $\rho' = 1.33 \text{ г см}^{-3}$ ), заимствованной из работы [144].

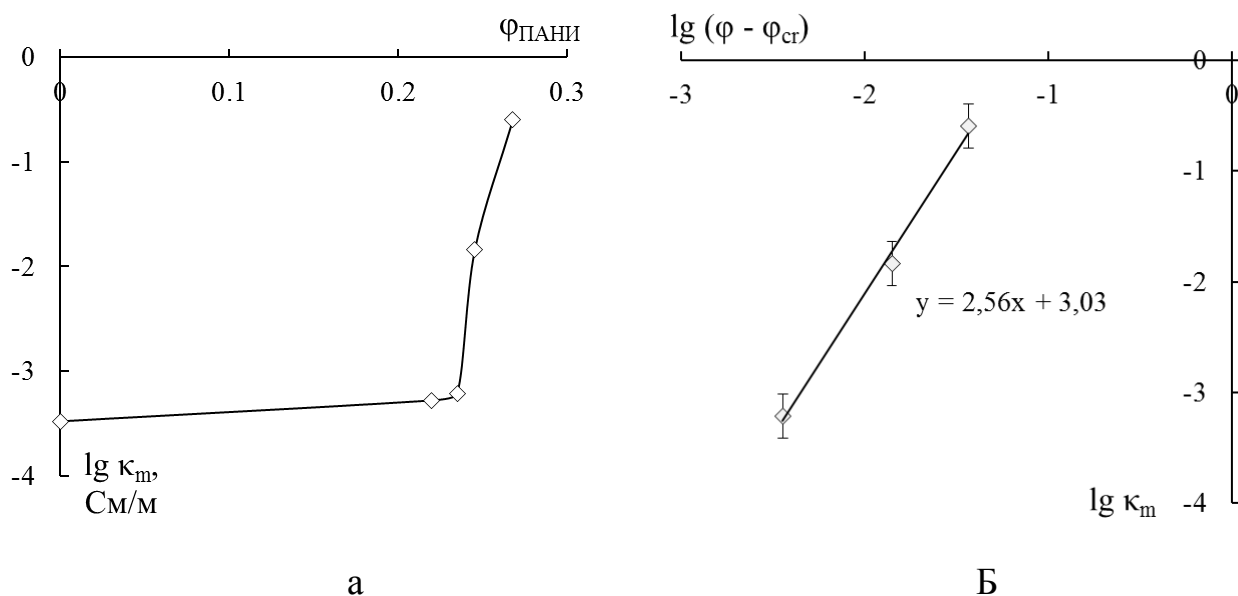


Рисунок 7.5 – Зависимость  $\lg \kappa_m - \varphi$  (а) и  $\lg \kappa_m - \lg(\varphi - \varphi_{cr})$  (б) для композитов МФ-4СК/ПАНИ

Для частиц сложной геометрии более высокие значения перколяционных параметров были получены также, например, в работе [133], где это повышение связывалось с анизотропией расположения частиц в материале. В работе [33] для объемной доли ПАНИ в его дисперсии в глицерине, при которой наблюдался перколяционный переход, были установлены значения на уровне 20-35%, а для дисперсии ПАНИ в полиметилметакрилате [36] порог перколяции составил 0.2. В работе [30] авторы наблюдали порог перколяции при содержании ПАНИ в смеси с сополимером бутилакрилата и метилметакрилата 3.5 %. Такое anomalously низкое значение авторы объясняют игольчатой морфологической формой

ПАНИ. Исследование проводимости комплексов ПАНИ, допированных кислотой  $R-SO_3H$ , где в качестве углеводородного заместителя выступали различные функциональные группы [135], показало, что усиление электроноакцепторных свойств в ряду  $R$  приводит к значительному снижению электропроводности композита. Так переход от  $C_6H_{13}$  к  $C_8H_{17}$  приводит к увеличению проводимости комплекса в  $\sim 2$  раза, а переход от  $C_8H_{17}$  к  $C_8F_{17}$  – снижение в 5 раз.

Расчет электропроводности проводящей фазы  $\kappa_m^0$  показал, что она составила  $(10 \pm 1) \times 10^2$  См/м, что соответствует проводимости «чистого» полианилина в форме эмералдин-соль, допированного перфторсульфо- и соляной кислотами и диспергированного в сухой непроводящей матрице МФ-4СК. Так, усредненное значение проводимости полианилина, согласно данным работы [144], составляет  $(4.4 \pm 1.7) \times 10^2$  См/м, что согласуется и с данными работы [49]. Значение проводимости депротонированного ПАНИ составляет  $1,4 \times 10^{-6}$  См/м. Согласно данным работы [60], электропроводность полианилиновых нанотрубок может достигать  $5 \times 10^3$  См/м. Полученное нами расчетное значение  $\kappa_m^0$ , сопоставимо по порядку величины с указанными выше экспериментальными данными, учитывая тот факт, что эксперименты по определению электропроводности ПАНИ в составе нанокompозита весьма затруднительны, в то время как проводимость ПАНИ является важной его характеристикой.

## **7.2 Эффекты электрической перколяции в композиционных антикоррозионных материалах**

В настоящее время при разработке полимерных покрытий для защиты поверхности металла от коррозии перспективной тенденцией является придание защитной поверхности различных функциональных свойств, то есть, придание функции ответа при деградационных изменениях защищаемой поверхности [34, 98, 165, 166]. Придание покрытиям электрохимической

чувствительности к воздействию агрессивной среды, является наиболее перспективным способом функционализации для предотвращения и диагностики скрытых коррозионных процессов. Для этого необходимо реализовать возможность перехода материала в проводящее состояние при проникновении под покрытие водного электролита, что может быть реализовано введением ионообменного материала, способного к набуханию и переходу в проводящее состояние, в состав непроводящего покрытия, в качестве которого, могут выступать, эпоксидные смолы. При этом процесс набухания смолы сопровождается скачкообразным уменьшением сопротивления покрытия при формировании непрерывного пути переноса тока по включениям ионообменной смолы. Результатом этого процесса является, например, селективная проницаемость в месте дефекта для защитного тока при применении материала для катодно-поляризуемых конструкций.

Одним из методов улучшения свойств антикоррозионных покрытий является введение в состав ингибиторов коррозии, в том числе, сопряженных полимеров [75, 146, 147], что позволяет регулировать свойства композиционного материала и тем самым варьировать отклик системы на воздействие внешней среды. Широко применяемым агентом для защиты поверхности металлов от коррозии является полианилин [114, 118, 130]. Достоинствами полианилина являются высокая электропроводность в форме эмеральдин-соль, сопоставимая с электропроводностью металлов, многообразие степеней окисления полианилина и простота их взаимного перехода, а также простота синтеза. Механизм его ингибирующего действия до сих пор до конца не ясен, однако предполагают, что формирование пленки полианилина в форме эмеральдин-соль на поверхности металла приводит к повышению потенциала металла до уровня благородного металла, что связано с его редокс-гетерогенностью [5, 146, 163].

В настоящей работе перколяционная модель применена к системам, содержащим ионит, распределённый в объеме влагоизолирующего материала.

## 7.2.1 Расчет объемной доли проводящей фазы в композиционных покрытиях

Авторами [183], при обработке экспериментальных данных по обменной емкости и влагоемкости перфторированных мембран в рамках теории перколяции предложен метод расчета объемной доли проводящей фазы внутри ионообменных материалов по формуле:

$$\varphi = QM_{\text{ф.г.}} + W, \quad (7.7)$$

где  $M_{\text{ф.г.}}$  – молярная масса ионогенных групп. Авторами [153] на основании сопоставление параметров микрогетерогенной и перколяционной моделей показана правомерность данного допущения. В настоящей работе мы применили этот метод к системам, содержащим набухший ионообменный материал, распределенный в объеме изолирующего материала (эпоксиды). Так как в эпоксидно-полиэлектролитном комплексе в качестве проводящей фазы выступают ионогенные группы ионообменной смолы и вода набухания, то массовая доля проводящей фазы в эпоксидно-полиэлектролитной композиции равна:

$$\omega = \frac{Q_{\text{dry}} M_{\text{ф.г.}} m_{\text{КУ-2}} + m_{\text{w}}}{m_{\text{w}} + m_{\text{КУ-2}} + m_{\text{ЭС}}}, \quad (7.8)$$

где  $\omega$  – массовая доля проводящей фазы в композиции;  $Q_{\text{dry}}$  – обменная емкость ионита в расчете на сухой материал,  $m_{\text{w}}, m_{\text{КУ-2}}, m_{\text{ЭС}}$  – массы воды, ионита и эпоксидной смолы в набухшем эпоксидно-полиэлектролитном комплексе. Так как

$$W = \frac{m_{\text{w}}}{m_{\text{w}} + m_{\text{КУ-2}} + m_{\text{ЭС}}}, \quad (7.9)$$

$$m_{\text{КУ-2}} = (m_{\text{КУ-2}} + m_{\text{ЭС}})\omega_{\text{КУ-2}}, \quad (7.10)$$

где  $\omega_{\text{КУ-2}}$  – массовая доля смолы КУ-2 в сухом композите, после подстановки получаем:

$$\omega = Q_{\text{dry}} M_{\text{ф.г.}} \omega_{\text{КУ-2}} (1 - W) + W. \quad (7.11)$$

Предполагая, что в набухшем состоянии плотность проводящей фазы ионита и эпоксидно-полиэлектrolитной композиции равны, считаем, что объемная и массовая доли проводящей фазы в эпоксидно-полиэлектrolитном комплексе также равны.

### 7.2.2 Перколяционные эффекты в композиционных защитных покрытиях

В качестве полимерного электrolита использовали сульфокатионитовую смолу КУ-2 на основе полистирольной матрицы, сшитой дивинилбензолом (содержание дивинилбензола 8%) (производство «НеваРектив», Россия), а также эту же смолу, модифицированную полианилином. Модифицирование ионообменной смолы полианилином выполнили путем ее *in situ* окислительной полимеризации методом, описанным в [195]. Для этого ионит в H<sup>+</sup>-форме насыщали мономером в растворе 0.01 М анилина и 0.5 М HCl в течение суток, затем помещали в раствор окислителя 0.03 М FeCl<sub>3</sub> и 0.5 М HCl также на сутки. Перед изготовлением эпоксидно-полиэлектrolитного комплекса ионит переводили в Na<sup>+</sup>-форму. Физико-химические характеристики ионообменной смолы КУ-2 до и после ее модифицирования полианилином представлены в таблице 7.1. Двухкомпонентный эпоксидно-полиэлектrolитный композит был приготовлен на основе измельченного катионита КУ-2 и эпоксидных смол производства Dow Chemicals (США).

Таблица 7.1 – Физико-химические характеристики ионообменной смолы КУ-2 до и после модифицирования полианилином

Ионообменная смола	$Q_{dry}$ , ммоль-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Г <sub>dry</sub>	$W_{sw}$ , Г <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /Г <sub>sw</sub>	$\rho_{dry}$ , Г/см <sup>3</sup>
КУ-2	2.97	58	1.49
КУ-2/ПАНИ	4.7	50	1.45

Отверждение проводили при температуре  $25 \pm 5$  °С после нанесения жидкого слоя требуемой толщины на стальную пластину (марка Ст.3). Все покрытия обладали удовлетворительными адгезионными характеристиками.

Определение электропроводящих характеристик покрытий было выполнено методом импедансной спектроскопии в интервале частот 0.1 Гц ÷ 1 МГц при контакте нанесенного на сталь отвержденного покрытия с 3% водным раствором NaCl в течение различных промежутков времени. Сопротивление покрытия определялось по активной части импеданса, площадь электродных поверхностей составляла 5.3 см<sup>2</sup>, материал электрода – платина.

Был исследован ряд эпоксидно-полиэлектrolитных покрытий, которые содержали как исходный, так и модифицированный ионит в различных количествах. На рисунке 7.6 представлены зависимости влагопоглощения композитов от продолжительности их выдерживания в солевом растворе (рис. 7.6а, б), а также зависимости электрического сопротивления изучаемых эпоксидно-полиэлектrolитных композитов от их влагопоглощения (рис. 7.6в, г), которые имеют вид типичной электрической перколяции. Как видно из рисунков, регулируя состав комплекса можно в значительной степени изменять параметры кривой. Так, в зависимости от требуемой чувствительности электрохимической системы, при различных составах твердой фазы варьируется отношение влагосодержание/проводимость. При погружении стальной пластины с нанесенным на нее покрытием в раствор хлорида натрия происходит постепенное увеличение влагосодержания покрытия за счет набухания ионообменной смолы, а также заполнения микроразмерных неоднородностей структуры.

Данные, представленные на рисунке 7.6, обработали в рамках теории перколяции. Объемную долю проводящего компонента определяли по формуле (7.11). Затем, используя полулогарифмическую и билогарифмическую формы уравнения (7.1), рассчитывали параметры перколяционной модели: критическую объемную долю и электропроводность



проводящего компонента, значения которых представлены в таблице 7.2. В этой таблице также приведены данные по влагопоглощению ионитно-полиэлектrolитного комплекса при полном насыщении водой  $W_{\max}$ .

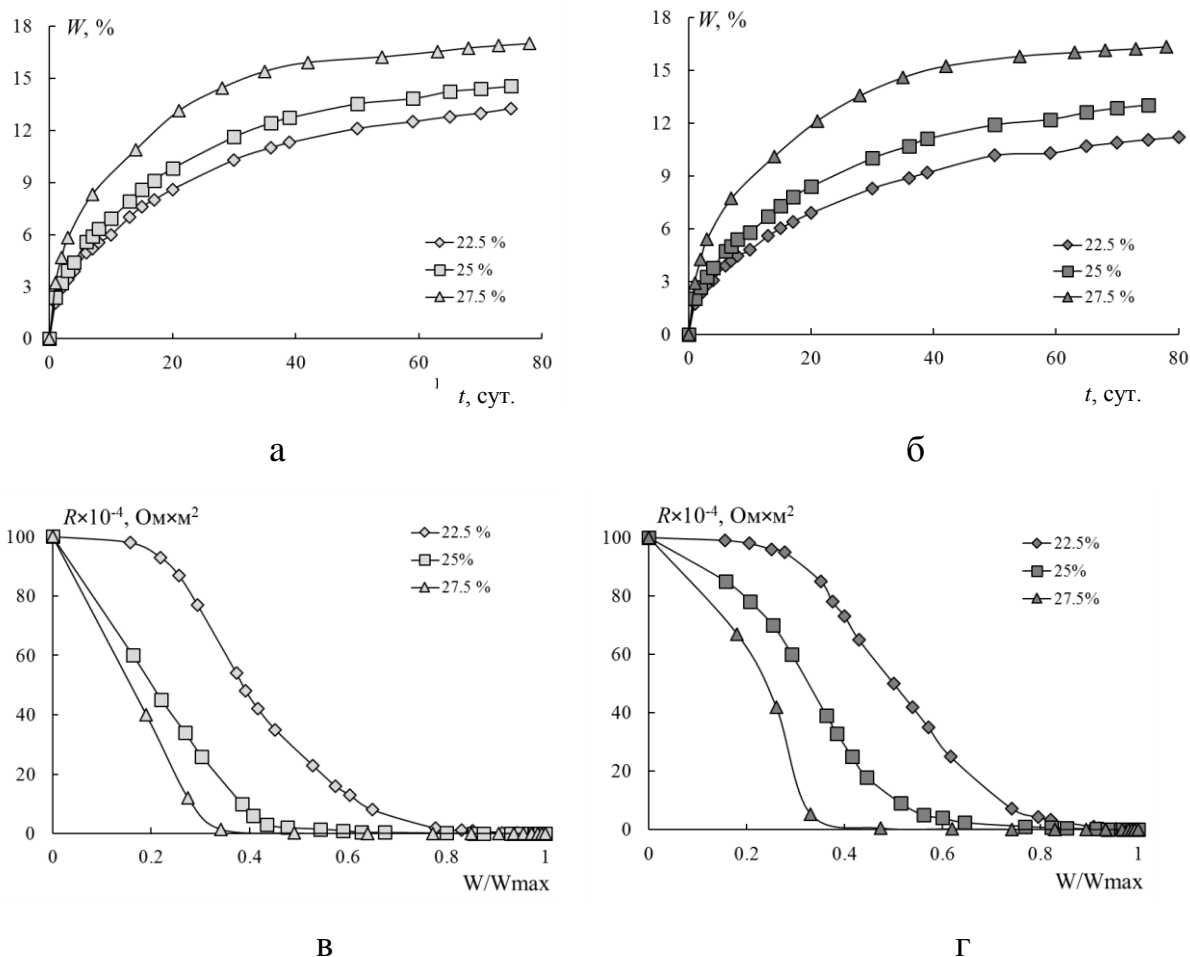


Рисунок 7.6 – Зависимости влагопоглощения покрытия от времени контакта с раствором NaCl (а, б) и сопротивления покрытия от его относительного влагосодержания (в, г); а, в – КУ-2, б, г – КУ-2/ПАНИ

Таблица 7.2 – Параметры перколяционной модели для эпоксидно-полиэлектrolитных композиций различного состава

$\omega_{\text{КУ-2}}, \%$	КУ-2			КУ-2/ПАНИ		
	$W_{\max}$	$\varphi_{\text{ср}}$	$\kappa^0, \text{См/м}$	$W_{\max}$	$\varphi_{\text{ср}}$	$\kappa^0, \text{См/м}$
22.5	13.3	$0.28 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.04$	11.2	$0.23 \pm 0.02$	$0.86 \pm 0.42$
25.0	14.5	$0.30 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.07$	13.0	$0.27 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.07$
27.5	17.0	$0.33 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.6$	16.4	$0.39 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.21$

Из таблицы видно, что рассчитанные значения  $\phi_{cr}$  для композиций, содержащих немодифицированный ионит КУ-2, возрастают с увеличением содержания сухого ионита в композите, что указывает на верное предположение о природе проводящей фазы. Величина  $\phi_{cr}$  для указанных составов близка к теоретически предсказываемой в рамках непрерывной перколяционной модели для перекрывающихся кругов (сфер), центры которых расположены хаотично, где  $\phi_{cr}$  в трехмерной решетке составляет 0.30 [67]. В работе [183] получена величина (0.334) критической объемной доли проводящей фазы, то есть «раствора» фиксированных ионов в воде, для мембраны МК-40, изготовленной на основе смолы КУ-2 и инертного наполнителя – полиэтилена. Полученный в данной работе результат находится в хорошем согласии с результатами указанной выше работы.

Модифицирование ионообменного материала полианилином сказывается на изменении параметров перколяционной модели. Из таблицы 7.2 видно, что после модифицирования происходит снижение максимального влагосодержания эпоксидно-полиэлектrolитной композиции, что является характерным для ионитов, модифицированных ПАНИ [195]. При этом также уменьшаются значения объемной доли проводящего компонента, по сравнению с чистой КУ-2. Значимыми кажутся две причины данного эффекта. После модифицирования в составе композиции появляется дополнительная проводящая фаза – полианилин в форме эмеральдин-соль, диапазон значений проводимости которого составляет  $0.1 - 1 \times 10^3$  См/м в зависимости от условий получения и измерения. В результате обменная емкость модифицированной смолы выше, чем исходной, как видно из таблицы 7.2. В процессе модифицирования мономер и окислитель входят в фазу ионита по диффузионному механизму и распределяются в области ионогенных групп, так как оба из них являются противоионами по отношению к полимеру. В итоге, полианилин, образующийся в результате окислительной полимеризации, также распределен в гелевой части ионита, частично «блокируя» фиксированные ионы. Кроме того, распределение полианилина

неоднородно по зерну ионита, так как стерически образование цепей модификатора на поверхности зерна предпочтительнее, чем в объеме, в силу того, что последний тормозится медленной стадией диффузионного переноса в зерне ионита. Вероятно, при изготовлении эпоксидно-полиэлектролитной композиции происходит отрыв цепей модификатора от поверхности ионита, и в результате в качестве проводящей фазы выступают не только сферические зерна КУ-2, но и протяженные цепи полианилина. При этом общая электропроводности проводящей фазы в результате модифицирования ионита КУ-2 полианилином не изменяется в пределах ошибки эксперимента. Аномально высокое значение  $\varphi_{ст}$  для композита, содержащего 27.5 % КУ-2/ПАНИ связано с его низкими адгезионными характеристиками к материалу подложки, что могло привести к искажению экспериментальных данных. Анализ времени достижения критической объемной доли проводящей фазы от содержания ионита в покрытии показал, что для немодифицированной ионообменной смолы оно снижается с ростом содержания КУ-2, в то время как для КУ-2/ПАНИ – практически не зависит.

По данным изучения поверхности эпоксидно-полиэлектролитного комплекса, содержащего 22.5 % КУ-2 с полианилином и без него методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), обнаружено, что модифицирование смолы КУ-2 полианилином приводит к сглаживанию рельефа поверхности зерна, в то время как поверхность эпоксидной смолы остается неизменной (рис. 7.7). Обнаруженные морфологические изменения в структуре композита подтверждают предположение об особенностях локализации модификатора в ионите. Необходимо отметить, что при изучении поляризационного поведения стали от потенциала коррозии обнаружено, что применение обоих типов покрытия приводит к увеличению потенциала коррозии, однако в случае использования покрытия, содержащего модифицированный полианилином ионит, данный эффект сильнее.

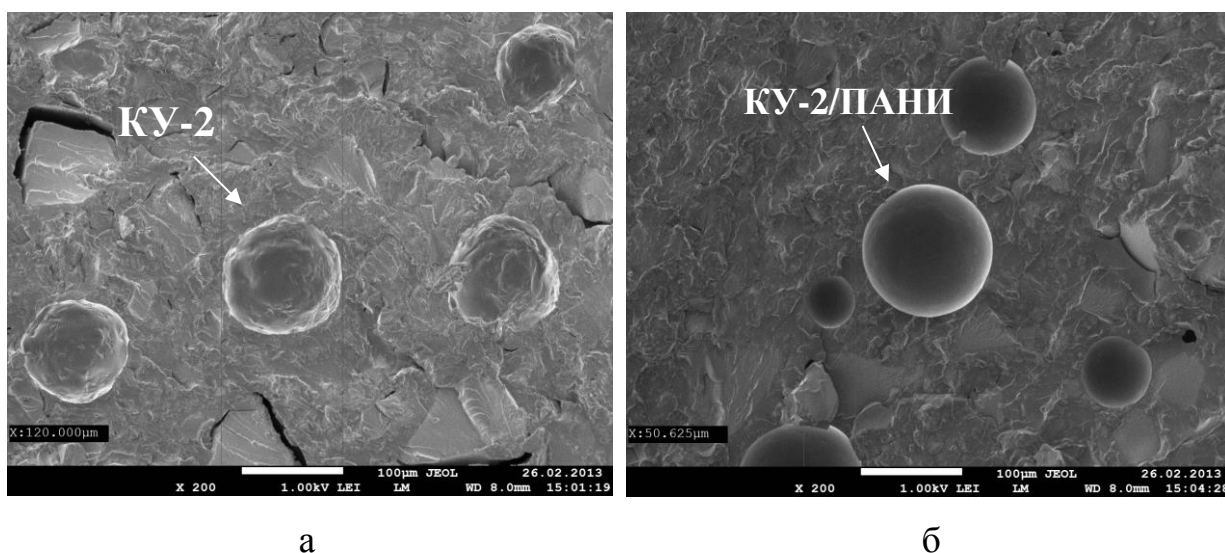


Рисунок 7.7 – РЭМ микрофотографии поверхности эпоксидно-полиэлектролитной композиции, содержащей 22.5% КУ-2 (а) и КУ-2/ПАНИ (б)

Таким образом, изучаемые составы обладают электрохимическим защитным откликом на проникновение водно-солевой среды вглубь к поверхности металла и при наличии адгезионной связи могут пассивировать металл снижая риски подпленочной коррозии.

### 7.2.3 Оценка долговечности композиционных антикоррозионных покрытий

Перколяционные свойства изучаемых систем, могут быть в полной мере использованы при создании влагочувствительных противокоррозионных покрытий. Рассмотрим данные системы как имеющие два основных состояния: первое (до порога перколяции) – «пассивное», в котором при отсутствии влаги слой является диэлектриком или изолятором, и второе (после порога перколяции) – «активное», в котором при присутствии влаги слой является проводником.

В практике противокоррозионной защиты пороговая величина сопротивления покрытия, при котором оно считается изолятором, составляет  $10^4 \text{ Ом} \times \text{м}^2$ . Величина сопротивления покрытия, соответствующая его переходу в «активное» состояние, составляет 1000-1200  $\text{Ом} \times \text{м}^2$ . На основе

данных, представленных на рис. 7.6, был оценен период, необходимый для достижения сопротивления, соответствующему проводящему состоянию материала (рис. 7.8). Согласно рис. 7.8, “активное” состояние или срабатывание покрытия после связывания с водой обратно зависит от содержания полиэлектролита, в связи с увеличением количества проводящих частиц в композиции, однако модификатор значительно замедляет реакцию системы на коррозионную среду, что согласуется с результатами оценки времени достижения критической объемной доли проводящей фазы в рамках перколяционной модели.

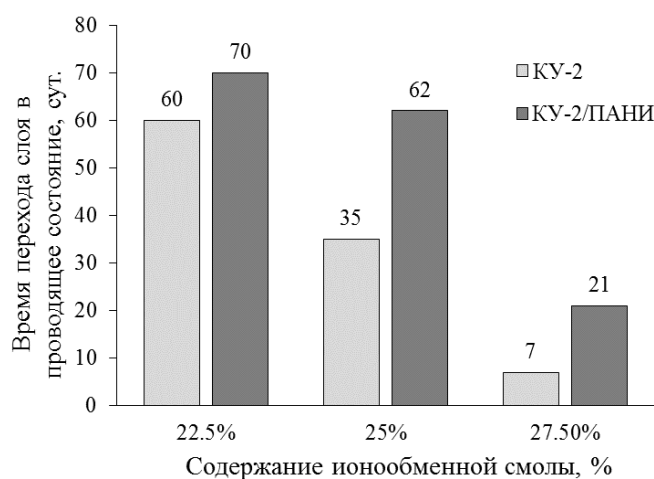


Рисунок 7.8 – Зависимость времени перехода покрытия в проводящее состояние от содержания ионообменной смолы (толщина 750 мкм)

Наиболее рациональным является использование изучаемого материала в двухслойном покрытии, где первый слой являлся бы эпоксидно-полиэлектролитным, а второй финишный слой являлся бы гидроизолирующим низкоомным слоем. В такой сэндвич-системе, при прочих равных, изоляционные свойства системы будут определяться наличием влаги под покрытием, а при превышении порогового влагонасыщения такая система должна проявлять самодиагностические свойства. Иными словами, покрытие являлось бы изолятором в недеформированном состоянии сплошности и становилось бы проводником при старении. Проводящие свойства при старении позволят, например, проводить не затратный электрометрический инспекционный контроль поверхности, и локализовать места скрытых

дефектов под покрытием или принимать решение о переизоляции. На рисунке 7.9 представлены результаты оценки долговечности ( $T_c$ ) двухслойного покрытия до сохранения им изоляционных свойств в зависимости от состава по формуле:

$$T_c = \frac{W_c m_c}{100P}, \quad (7.12)$$

где  $W_c$  – влагопоглощение при достижении порогового значения удельного сопротивления;  $m_c$  – масса покрытия на единицу площади поверхности;  $P$  – влагопроницаемость гидроизолирующего слоя. Влагопроницаемость гидроизолирующего слоя ( $P$ ) принята за вполне достижимую величину  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>×сут. Как видно из рис. 7.9 применение модифицированных полианилином систем, может позволить повысить долговечность покрытия при некотором не критичном снижении чувствительности.

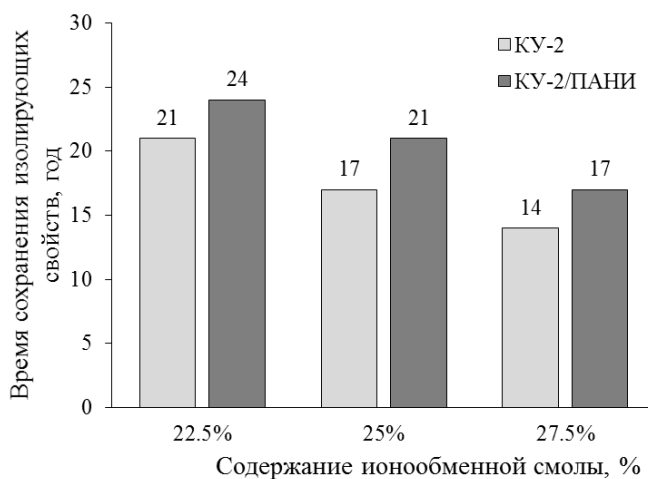


Рисунок 7.9 – Долговечность двухслойного покрытия до сохранения им изоляционных свойств в зависимости от состава

Анализ совокупности представленных экспериментальных данных показывает, что оптимальным составом обладает композиционное покрытие, содержащее 22.5 – 25 % ионообменной смолы, модифицированной полианилином. Главным достоинством модифицированного ионита перед исходным является существенное снижение влагосодержания ионообменника и появлению дополнительного проводника (ПАНИ), что приводит к независимости времени достижения порога перколяции от содержания

ионита. В целом в изучаемом диапазоне содержаний ионита в объеме связующего достигается приемлемый отклик системы на воздействие водного электролита. Этот факт может быть использован в дальнейшем для создания функциональных систем с электрохимическим откликом на изменение условий среды.

Основные результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [31, 34, 292, 312].

### 7.3 Система характеристики ионообменных материалов

В таблице 7.3 представлена система характеристики ионообменных материалов, включающая 5 модельных подходов. Для каждого подхода указаны исходные экспериментальные данные, границы применимости модели и определяемые параметры, которые считаются постоянными в пределах диапазона применимости модели. Возможности применения мембранной кондуктометрии для оценки ряда характеристик ионообменных материалов обобщены на рисунке 7.10.

Таблица 7.3 – Система характеристики ионообменных материалов

Модель	Определяемый параметр	Границы применимости модели	Исходные данные	Диапазон экспериментальных зависимостей
Расширенная трехпроводная модель	$f_1, \alpha, a, b, d, \bar{t}_+, \bar{D}_+$	$0.01 \text{ M} < C < 1.5 \text{ M}^*$	$\kappa_m = f(C)$	$0.01 \text{ M} < C < 1.5 \text{ M}^*$
Двухфазная микрогетерогенная модель	$f_1, \bar{D}_+, \alpha, K_D, \bar{D}_-$	$0.01 \text{ M} < C < 2 \text{ M}^*$	$\kappa_m = f(C)$	$0.01 \text{ M} < C < 2 \text{ M}^*$
		$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}^*$	$j_m = f(C)$	$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}^*$
		$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}$	$C^* = f(C)$	$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}$
	$K_1^2$	$0.01 \text{ M} < C < 0.1 \text{ M}$	$\kappa_m = f(C)$	$C < 0.1 \text{ M}$
Капиллярная модель	$t_w$	$C \geq 1 \text{ M}$	$\kappa_m = f(C)$	$C \geq 1 \text{ M}$
			$Q, V = f(r)$	$\text{H}_2\text{O}$
Бислойная мембрана	$l_1$	$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}^*$	$j_m = f(C)$	$0.1 \text{ M} < C < 1 \text{ M}^*$
Перколяционная модель	$\kappa^0, \varphi_{cr}$	$\varphi_{cr} < \varphi$	$\kappa_m = f(\varphi)$	$0.1 < \varphi < 0.4$

\*Положение верхней границы определяется экстремумом на концентрационной зависимости и зависит от природы ионообменной мембраны.

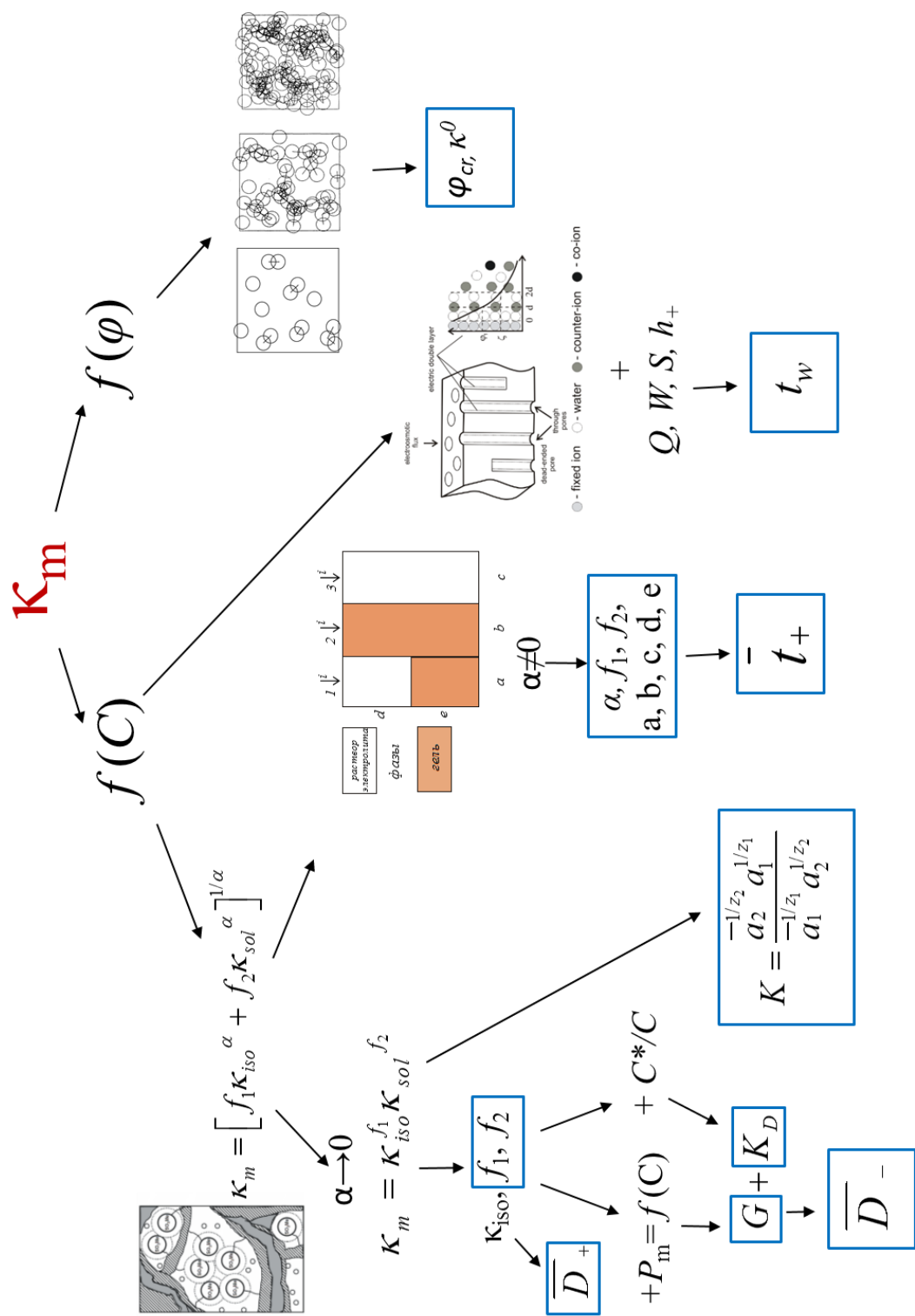


Рисунок 7.10 – Возможности применения результатов кондуктометрического исследования



Как можно видеть из таблицы, для процесса *электродиализного обессоливания* разбавленных растворов достаточно информации о концентрационных зависимостях удельной электропроводности и диффузионной проницаемости с привлечением подходов расширенной трехпроводной и двухфазной микрогетерогенной моделей. В случае применения для этих целей анизотропных материалов требуется информация о толщинах слоев, которую можно оценить в рамках модели бислойной мембраны из данных по диффузионной проницаемости мембраны при ее различной ориентации по отношению к потоку электролита.

Для *электродиализного концентрирования* умеренно концентрированных растворов необходимо помимо упомянутых характеристик учитывать электроосмотическую проницаемость мембран, для чего достаточно указанный комплект экспериментальных данных дополнить информацией об обменной емкости и распределению воды по эффективным радиусам пор с использованием капиллярной модели электроосмотического переноса.

Для прогнозирования эффективности *разделения* смеси электролитов, содержащей два сорта противоионов и общий коион дополнительно к информации о проводимости и диффузионной проницаемости мембраны в указанных электролитах необходима оценка константы ионного обмена, значение которой может быть получено также в рамках двухфазной микрогетерогенной модели с привлечением дополнительной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны в растворе, содержащем эквивалентную смесь данных солей. Для диагностики эксплуатационных свойств *антикоррозионных материалов* требуется обработка информации о зависимости проводимости покрытия от его влагосодержания в рамках перколяционной модели. Таким образом, предложенная в настоящей работе система характеристики позволяет описать широкий круг электромембранных процессов с использованием ограниченного набора экспериментальных данных за счет применения комплекса модельных подходов.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана система характеристики ионообменных мембран, включающая расширенную трехпроводную, двухфазную микрогетерогенную, капиллярную, бислойную и перколяционную модели и отличающаяся от известных возможностью на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов исследования электропроводности мембран оценить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические свойства.

2. Предложено использовать расширенную трехпроводную модель в качестве метода упрощенной характеристики мембранных материалов, позволяющего из единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить набор параметров, необходимых для оценки механизма переноса тока через мембрану и ее структурной неоднородности и рассчитать числа переноса ионов и воды в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов. Применение данной модели к армированным гомогенным перфторированным мембранам и гетерогенным мембранам с различным количеством полиэтилена позволило оценить роль инертного компонента в реорганизации путей переноса тока и в изменении их селективности.

3. Решена проблема оценки электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в рамках капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя. С привлечением экспериментальных данных по удельной электропроводности, обменной емкости и распределению воды по радиусам пор выполнена оценка чисел переноса воды через ионообменные мембраны различных структурных типов в растворах хлоридов натрия, лития и калия в диапазоне концентраций растворов более 1 М. Установлено, что электроосмотический перенос не зависит от природы ионогенных групп, в то время как уровень гетерогенности мембраны и степень ее набухания оказывают ключевое влияние.

4. Установлены границы применимости теории обобщенной

проводимости для описания проводящих и диффузионных характеристик ионообменных мембран. Показано, что диффузионную проницаемость можно оценить в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов, в то время как расчет электропроводности возможен в широком диапазоне в пределах ее увеличения с ростом концентрации раствора. Расширен круг электролитов, включающий полизарядные ионы, для которых найдены транспортно-структурные параметры мембран в рамках двухфазной микрогетерогенной модели.

5. Предложен способ установления ионного состава гелевой фазы мембраны для систем ионообменная мембрана/раствор, содержащий органические или двухзарядные противоионы, на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Рассчитана константа равновесия Никольского для мембраны МФ-4СК в растворах анилина на фоне соляной или серной кислоты и мембраны МК-40 в растворах, содержащих хлорид кальция и хлорид натрия или соляную кислоту. Полученная информация позволяет прогнозировать коэффициенты избирательной проницаемости при конкурентном переносе двух сортов противоионов в процессе электродиализа растворов сложных составов.

6. Разработан подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных мембран, позволяющий на основании свойств отдельных слоев определить их толщину. Показана применимость модели бислойной мембраны для оценки диффузионных характеристик и толщин слоев перфторированных мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

7. С привлечением параметров перколяционной модели предложены критерии прогнозирования электрохимического поведения композиционных антикоррозионных покрытий из эпоксидной смолы, полиэлектролита и полианилина, для создания функциональных систем с электрохимическим откликом на воздействие коррозионной среды, что позволило оптимизировать состав покрытия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 "Самоувлажняемые" нанокompозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов / Р. Р. Каюмов, Е. А. Сангинов, Е. В. Золотухина [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – Т. 13, № 135. – С. 40-48.
- 2 A closed loop production of water insoluble organic acid using bipolar membranes electrodialysis (BMED) / Y. Zhou , H. Yan , X. Wang [et al.]// J. Membr. Sci. – 2016. – Vol. 520. – P. 345-353.
- 3 A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements / T. W. Xu, Y. Li, L. Wu, W. H. Yang // Sep. Purif. Technol. – 2008. – Vol. 60. – P. 73–80.
- 4 A simplified procedure for ion-exchange membrane characterization / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair [et al.] // New J Chem. – 2004. – Vol. 28. – P. 1260-1267.
- 5 A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure / J. Fang, K. Xu, L. Zhu [et al.] // Corrosion Sci. – 2007. – Vol. 49. – P. 4232-4242.
- 6 AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion<sup>®</sup> perfluorosulfonic membranes / C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, G. Porcelly // J. Membr. Sci. – 1989. – Vol. 45. – P. 37-53.
- 7 Amang, D. N. The determination of diffusion coefficients of counter ion in an ion exchange membrane using electrical conductivity measurement / D. N. Amang, S. Alexandrova, P. Schaetzel // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48, № 18. – P. 2563-2569.
- 8 An anion exchange membrane modified by alternate electro-deposition layers with enhanced monovalent selectivity / Y. Zhao, K. Tang, H. Liu [et al.] // J. Membr. Sci. – 2016. Vol. 520. – P. 262-271.
- 9 Anomalous concentration dependencies of specific electrical conductivity of ion-exchange membranes with ampholyte-containing solutions /

- V. V. Sarapulova, E. E. Nevakshenova, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 44. – P. 1515 – 1516.
- 10 Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes / A. N. Filippov, V. M Starov, N. A. Kononenko, N. P. Berezina // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139, Iss.1-2. – P. 29-44.
  - 11 Badessa, T.S. Electrical conductance studies on ion exchange membrane using contact-difference method / T. S. Badessa, V. A. Shaposhnik // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 231. – P. 453–459.
  - 12 Bell R.P. *The proton in chemistry: second ed./* R.P. Bell; Chapman and Hall, London, – 1974. – 310 p.
  - 13 Berezina, N. P. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties / N. P. Berezina, S. V. Timofeev, N. A. Kononenko // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 209. – P. 509-518.
  - 14 Berezina, N. P. Hydrophilic properties of heterogeneous ion-exchange membranes / N. P. Berezina, N. A. Kononenko // *Rus. J. Electrochem.* – 1994. – Vol. 30. – P. 329-335.
  - 15 Breslau, B. R. A hydrodynamic model for electroosmosis / B. R. Breslau, I. F. Miller // *Ind. and Eng. Chem. Fundam.* – 1971. – Vol. 10. – P. 554-565.
  - 16 Capillary model of free solvent electroosmotic transfer in ion-exchange membranes: verification and application / I. V. Falina, V. I. Zabolotsky, O. A. Demina, N. V. Sheldeshov // *J. Membr. Sci.* – 2019. – Vol. 573. – P. 520-527.
  - 17 Chamoulaud, G. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves / G. Chamoulaud, D. Bélanger // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 281. – P. 179–187.
  - 18 Chang, K. Water content, relative permittivity, and ion sorption properties of polymers for membrane desalination / K. Chang, H. Luo, G. M. Geise // *J. Membr. Sci.* – 2019. – Vol. 574. – P. 24-32.

- 19 Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, X. Nebavskaya [et al.]// *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 559. – P. 170–182.
- 20 Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 3-28.
- 21 Characterization of perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SC surface modified with halloysite nanotubes / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, S. Shkirskaya // *AIP Conf. Proc.* – 2015. – Vol. 1684. – 030004-1–030004-9.
- 22 Choi, J. H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties / J. H. Choi, S. H. Kim, S. H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 241. – P. 120.
- 23 Choi, J.-H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 191. – P. 225–236.
- 24 Comparative investigations on electrical conductance of ion-exchange membranes / V. K. Shahi, A. P. Muruges, B. S. Makwana [et al.] // *Indian J. Chem.* – 2000. – Vol. 39A. – P. 1264-1269.
- 25 Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes / A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1998. – Vol. 143. – P. 249-261.
- 26 Costamagna, P. Percolative model of proton conductivity of Nafion membranes / P. Costamagna, S. Grosso, R. D. Felice // *J. Power Sources.* – 2008. – Vol. 178. – P. 537-546.
- 27 Dawson, D. G. Electrical transport phenomena in a cation-exchange membrane: III. Membrane potentials / D. G. Dawson, P. Meares // *J. Colloid Interface Sci.* – 1970. – Vol. 33. – P. 117-123.
- 28 de Labastida, M. F. Transient membrane potential after concentration step: A new method for advanced characterization of ion-exchange membranes /

- M. F. de Labastida, A. Yaroshchuk // *J. Membr. Sci.*– 2019. – Vol. 585. – P. 271–281.
- 29 Despic, A. Electro-osmosis in charged membranes. The determination of primary solvation numbers / A. Despic, G. J. Hills // *Disc. Faraday Soc.* – 1956. – Vol. 21. – P. 150-162.
- 30 Ebrahim, S. AC and DC conductivities of polyaniline /poly vinyl formal blend films / S. Ebrahim, A. H. Kashyout, M. Soliman // *Current Applied Phys.* – 2009. – Vol. 9. – P. 448-454.
- 31 Effects of mixed conductivity of nanocomposite membranes MF-4SC/PAni / I. V. Falina, N. P. Berezina, A. A.-R. Sytcheva, E. V. Pisarenko // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol. 16, №5. – P. 1983-1991.
- 32 Electrical transport phenomena in a cation-exchange membrane II. Conductance and electroosmosis / W. J. McHardy, P. Meares, A. H. Sutton, J. F. Thain // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – Vol. 29. – P. 116-128.
- 33 Electrically conducting suspensions formed by polyaniline / K. Aoki, F. Kawaguchi, T. Nishiumi, J. Chen // *Electrochimica Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 3798–3802.
- 34 Epoxy-polyelectrolite composites as a basis of intellectual coating for protection from underfilm corrosion on cathodically polarizable structures / N. N. Petrov, T. V. Koval, I. V. Falina [et al.]// *Solid State Phenomena.* – 2015. – Vol. 227. – P. 123-126.
- 35 Fabiani, C. Correlations between electroosmotic coefficients and hydraulic permeability in Nafion membranes / C. Fabiani, G. Scibona, B. Scuppa // *J. Membr. Sci.* – 1983 – Vol. 16 – P. 51-61.
- 36 Fabrication and percolation behaviour of novel porous conductive polyblends of polyaniline and poly(methyl methacrylate) / A. D. Price, V. C. Kao, J. X. Zhang, H. E. Naguib // *Synthetic Metals.* – 2010. – Vol. 160. – P. 1832-1837.

- 37 Filippov, A. N. Asymmetry of current-voltage characteristics: a bi-layer model of a modified ion-exchange membrane / A. N. Filippov // *Colloid J.* – 2016. – Vol. 78, № 3. – P. 397–406.
- 38 Filippov, A. N. Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles / A. N. Filippov, E. Yu. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 471. – P. 110-117.
- 39 Fimrite, J. Transport phenomena in polymer electrolyte membranes / J. Fimrite, H. Struchtrup, N. Djilali // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152, № 9. – P. A1804-A1814.
- 40 Gierke, T. D The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies // T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson // *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* – 1981. – Vol. 19, № 11. – P. 1687-1704.
- 41 Gimmi, T. Simulating Donnan equilibria based on the Nernst-Planck equation / T. Gimmi, P. Alt-Epping // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2018. – Vol. 232. – P. 1-13.
- 42 Glueckauf, E. The Donnan law and its application to ion-exchange polymers // E. Glueckauf, R. E. Watt // *Proc. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* – 1962. – V. 268. – P. 339-349.
- 43 Gohil, G. S. Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes / G. S. Gohil, V. K. Shahi V. K., Rangarajan R. // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 240. – P. 211-219.
- 44 Golubenko, D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene / D. V. Golubenko, G. Pourcelly, A. B. Yaroslavtsev // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – Vol. 207. – P. 329-335.



- 45 Goswami, A. Study of Self-Diffusion of Monovalent and Divalent Cations in Nafion-117 Ion-Exchange Membrane / A. Goswami, A. Acharya, A. K. Pandey // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 9196-9201.
- 46 Han, L. Transfer of neutral organic solutes during desalination by electro dialysis: Influence of the salt composition / L. Han, S. Galier, H. Roux-de Balman // *J. Membr. Sci.* – 2016. – Vol. 511. – P. 207-218.
- 47 Heitner-Wirguin, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications / C. Heitner-Wirguin // *J. Membr. Sci.* – 1996. – Vol. 120. – P. 1-33.
- 48 High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion<sup>®</sup> membranes with electrochemical atomic force microscopy / R. Hiesgen, E. Aleksandrova, G. Meichsner [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 55, № 2. – P. 423-429.
- 49 Hsu, C.-H. Novel preparation and properties of conductive polyaniline/Nafion<sup>®</sup> film / C.-H. Hsu // *Synthetic metals.* – 1991. – Vol. 41, Iss. 3. – P. 671-674.
- 50 Impact of solution composition on the resistance of ion exchange membranes / S. Zhu, R. S. Kingsbury, D. F. Call, O. Coronell // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 554. – P. 39-47.
- 51 Influence of aqueous-organic solutions containing aprotic solvent on equilibrium and transport properties of ion-exchange membranes / O. A. Dyomina, N. P. Berezina, A. V. Dyomin, V. I. Zabolotsky // *Desalination.* – 2009. – Vol. 240. – P. 347-350.
- 52 Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites / N. A. Kononenko, N. V. Loza, S. A. Shkirskaya [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2015. – Vol. 19, № 9. – P. 2623-2631.
- 53 Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane / S. A. Novikova, E. Yu. Safronova, A. A. Lysova, A. B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.* – 2010. – Vol. 20. – P. 156-157.

- 54 Influence of inert components on the formation of conducting channels in ion-exchange membranes / I. V. Falina, O. A. Demina, N. A. Kononenko, L. A. Annikova // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol. 21. – P. 767–775.
- 55 Influence of the content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes / G. Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, H.D. Hurwitz // *J. Electroanalit. Chem.* – 1990. – Vol. 287. – P. 43-59.
- 56 Influence of zirconium hydrophosphate nanoparticles on porous structure and sorption capacity of the composites based on ion exchange resin / Y. Dzyazko, L. Ponomarova, Y. Volfkovich [et al.] // *Chemistry and Chemical Technology.* – 2016. – Vol. 10, Iss. 3. – P. 329-335.
- 57 Ion Diffusion Coefficients in Ion Exchange Membranes: Significance of Counterion Condensation / J. Kamcev, D. R. Paul, G. S. Manning, B. D. Freeman // *Macromolecules.* – 2018. Vol. 51, № 15. – P. 5519-5529.
- 58 Ion exchange membranes: New developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2017. – Vol. 522. – P. 267–291.
- 59 Ion mobility in Nafion-117 membranes / I. A. Stenina, Ph. Sizat, A. I. Rebrov, [et al.] // *Desalination.* – 2004. – Vol. 170. – P. 49-57.
- 60 Jackowska, K. Hard template synthesis of conducting polymers: a route to achieve nanostructures / K. Jackowska, A.T. Bieguński, M. Tagowska // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – V. 12. – P. 437-443.
- 61 Jang, J. Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy matrix composite / J. Jang, J. Bae, K. Lee // *Polymer.* – 2005. – Vol. 46. – P. 3677-3684.
- 62 Ji, Y. Specific co-ion sorption and diffusion properties influence membrane permselectivity / Y. Ji, H. Luo, G. M. Geise // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 563. – P. 492–504.
- 63 Karpenko-Jereb, L. V. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data / L. V. Karpenko-Jereb, N. P. Berezina // *Desalination.* – 2009. Vol. 245. – P. 587-596.

- 64 Katchalsky, A. Thermodynamics of flow processes in biological systems / A. Katchalsky, O. Kedem // *Biophysical J.* – 1962. – Vol. 2. – P. 53-78.
- 65 Kedem, O. A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability / O. Kedem, A. Katchalsky // *J. Gen. Physiol.* – 1961. Vol. 45. – P. 143.
- 66 Kimisuka, H. Nonequilibrium thermodynamics of ion transport through membranes / H. Kimisuka, K. Kaibara // *J. Colloid Interface Sci.* – 1975. – Vol. 52, № 3. – P. 516-525.
- 67 Kirkpatrick, S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // *Rev. Modern Phys.* – 1973. – Vol. 45. – P. 574-588.
- 68 Kononenko, N. A. Interaction of surfactants with ion-exchange membranes / N. A. Kononenko, N. P. Berezina, N. V. Loza // *Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – Vol. 239. – P. 59-64.
- 69 Kononenko, N. A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N. A. Kononenko, M. A. Fomenko, Yu. M. Volkovich // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 222. – P. 425-435.
- 70 Kononov, A. Evaluation of applicability of the Teorell-Meyer-Sievers model to describe the sorption and kinetic properties of ion-exchange membranes / A. Kononov, V. Nikonenko // *Conference Proceedings International Conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”*, Sochi, – 2019. P. 154.
- 71 Koter, S. Characteristics of Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis on the Basis of Irreversible Thermodynamics / S. Koter, C. H. Hamann // *J. Non-equilib. Thermodyn.* – 1990. – Vol. 15. – P. 315–334.
- 72 Koter, S. Comparative investigations of ion-exchange membranes / S. Koter, P. Piotrowski, J. Kerres // *J. Membr. Sci.* – 1999. – Vol. 153. – P. 83-90.
- 73 Koter, S. Transport number of counterions in ion-exchange membranes / S. Koter // *Sep. Purif. Technol.* – 2001. – Vol. 22-23. – P. 643–654.

- 74 Koter, S. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes – the capillary model / S. Koter // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 206. – P. 201-215.
- 75 Kulkarni, V. G. Tuned conductive coatings from polyaniline / V. G. Kulkarni // *Synthetic Metals.* – 1995. – Vol. 71. – P. 2129-2131.
- 76 Lakshminarayanaiah N. Transport phenomena in membranes / N. Lakshminarayanaiah; N.Y., London: Academic Press, – 1969. – 517 p.
- 77 Lakshminarayanaiah, N. Electroosmosis in ion-exchange membranes / N. Lakshminarayanaiah // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – Vol. 116. – P. 338-342.
- 78 Larchet, C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49. – P. 1711-1717.
- 79 Lopez, M. Ionic diffusion and selectivity of a cation exchange membrane in nonaqueous solvents / M. Lopez, B. Kipling, H. L. Yeager // *Analyt. Chem.* – 1977. – Vol. 49, № 4. – P. 629-632.
- 80 Ludvigsson, M. Materials for future power sources / M. Ludvigsson // *Acta Univ. Ups. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 560. – 2000. – 57 p.
- 81 Luo, T. Ion mobility and partition determine the counter-ion selectivity of ion exchange membranes / T. Luo, F. Roghmans, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 597. – P. 117645.
- 82 Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 555. – P. 429-454.
- 83 Mackie, J.S. The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane / Mackie J.S., Meares P. // *Proceedings of the Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* – 1955. – Vol. 232. – P. 498–509.
- 84 Manning, G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties / G. S. Manning // *J. Chem. Phys.* – 1969. – Vol. 51, № 3. – P. 924.

- 85 Manning, G. S. Model for electro-osmosis in fixed-charge systems / G.S. Manning // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – P. 4976-4980.
- 86 Mathematical description of ion transport in membrane systems / V. Nikonenko, V. Zabolotsky, C. Larchet [et al.]// *Desalination.* – 2002. – Vol. 147. – P. 369-374.
- 87 Mathematical modeling of transport properties of proton-exchange membranes containing immobilized nanoparticles / M. Porozhnyy, P. Huguet, M. Cretin [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – P. 15605-15614.
- 88 Mauritz, K.A. State of Understanding of Nafion/ K. A. Mauritz, R. B. Moore // *Chemical Reviews.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4535–4585.
- 89 Mauro, A. Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance / A. Mauro // *Biophysical J.* – 1962. – Vol. 2. – P. 179-198.
- 90 Meares, P. Coupling of ion and water fluxes in synthetic membranes / P. Meares // *J. Membr. Sci.* – 1981. – Vol. 8. – P. 295-307.
- 91 Meares, P. Electrical transport phenomena in a cation-exchange membrane: I. The determination of transport numbers and the ratios of tracer fluxes / P. Meares, A. H. Sutton // *J. Colloid Interface Sci.* – 1968. – Vol. 28. – P. 118-133.
- 92 Meares, P. The fluxes of sodium and chloride ions across a cation-exchange resin membrane Part 3. The application of irreversible thermodynamics / P. Meares // *Trans. Faraday Soc.* – 1959. – Vol. 55. – P. 1970.
- 93 Melnikov, S.S. Theoretical and experimental study of current–voltage characteristics of asymmetric bipolar membranes / S. S.Melnikov, N. V.Sheldeshov, V. I. Zabolotskii // *Desalination Water Treatment.* – 2018. – Vol. 123. – P. 1-13.
- 94 Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline / Q. M. Huang, Q. L. Zhang, H. L. Huang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 184. – P. 338–343.

- 95 Modeling of the salt permeability in fixed charge multilayer membranes / K. Lebedev, P. Ramirez, S. Mafe, J. Pellicer // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 9941–9943.
- 96 Modified microheterogeneous model for describing electrical conductivity of membranes in dilute electrolyte solutions / V. S. Nichka, S. A. Mareev, M. V. Porozhnyy [et al.] // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – Vol. 1, No. 3. – P. 190–199.
- 97 Monovalent and divalent ion sorption in a cation exchange membrane based on cross-linked poly (*p*-styrene sulfonate-*co*-divinylbenzene) / M. Galizia, F. M. Benedetti, D. R. Paul, B. D. Freeman // *J. Membr. Sci.* – 2017. – Vol. 535. – P. 132-142.
- 98 Montemor, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances/ M. F. Montemor // *Surface Coatings Technol.* – 2014. – Vol. 258. – P. 17-37.
- 99 Multicomponent ion transport in a mono- and bilayer cation-exchange membrane at high current density / S. Moshtarihah, N. A. W. Oppers, M. T. de Groot [et al.]// *J. Appl. Electrochem.* – 2017. – Vol. 47. – P. 213–221.
- 100 Nafion/polyaniline composite membranes specifically designed to allow proton exchange membrane fuel cells operation at low humidity / J. Yang, P. K. Shen, J. Varcoe, W. Zidong // *J. Power Sources*. – 2009. – Vol. 189. – P. 1016–1019.
- 101 Nagarale, R. K. Sulfonated poly(etheretherketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane / R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi // *J. of Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 280. – P. 389–396.
- 102 Nano structure of NAFION: a SAXS study / H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller // *Electrochim. Acta*. – 2001. – Vol. 46. – P. 1559-1563.
- 103 Narebska, A. Diffusion of electrolytes across inhomogeneous permselective membranes / A. Narebska, R. Wódzki // *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*. – 1979. – Vol. 80. – P.105-118.

- 104 Narebska, A. Ions and water transport across charged nafion membranes. Irreversible thermodynamics approach / A. Narebska, S. Koter, W. Kujawski // *Desalination*. – 1984. – Vol. 51, № 1. – P. 3-17.
- 105 Narebska, A. Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes : Part I — Macroscopic resistance coefficients for a system with Nafion 120 membrane / A. Narebska, S. Koter, W. Kujawski // *J. Membr. Sci.* – 1985. – Vol. 25. – P. 153-170.
- 106 Narebska, A. Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes: Part II-ion-water interactions in permeation of alkali / A. Narebska, W. Kujawski, S. Koter // *J. Membr. Sci.* – 1987. – Vol. 30. – P. 125-140.
- 107 Narebska, A. Properties of perfluorosulfonic acid membranes in concentrated sodium chloride and sodium hydroxide solutions / A. Narebska, R. Wodzki, K. Erdmann // *Angew. Makromol. Chem.* – 1983. – Vol. 111. – P. 85-96.
- 108 Nekrasov, A. A. A comparative voltabsorptometric study of polyaniline films prepared by different methods / A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov // *Electrochimica Acta*. – 2001. – Vol. 46. – P. 3301–3307.
- 109 New approach to characterization of hybrid nanocomposites / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2017. – Vol. 521. – P. 251-259.
- 110 New generation of nanocomposite materials based on perfluorinated membranes and polyaniline: Intercalation phenomena, morphology and transport properties / N. Berezina, I. Falina, A. Sytcheva [et al.] // *Desalination Water Treatment*. – 2010. – Vol. 14. – P. 247–25.
- 111 Newman J. *Electrochemical systems* / J. Newman, K. E. Thomas-Alyea; New Jersey: John Wiley & Sons, – 2004. – 647 p.
- 112 Niftaliev, S.I. Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions / S. I. Niftaliev, O. A. Kozaderova, K. B. Kim // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – Vol. 794. – P. 58-63.

- 113 Noorjahan, A. Effect of free volume redistribution on the diffusivity of water and benzene in poly(vinyl alcohol) / A. Noorjahan, P. Choi // *Chem. Engineering Sci.* – 2015. – Vol. 121. – P. 258–267.
- 114 Olad, A. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron / A. Olad, M. Barati, S. Behboudi // *Progr. Organic Coatings.* – 2012. – Vol. 74. – P. 221-227.
- 115 Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids / S. Melnikov, D. Kolot, E. Nosova, V. Zabolotskiy // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 557. – P. 1–12.
- 116 Peighambaroust, S. J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – Vol. 35. – P. 9349-9384.
- 117 Peng, B. Ion distributions, exclusion coefficients, and separation factors of electrolytes in a charged cylindrical nanopore: A partially perturbative density functional theory study / B. Peng, Y.-X. Yu // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131. 134703.
- 118 Pereira da Silva, J. E. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals / J.E. Pereira da Silva, S. I. Cordoba de Torresi, R. M. Torresi // *Progr. Organic Coatings.* – 2007. – Vol. 58. – P. 33-39.
- 119 Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2009. – Vol. 54, № 8. – P. 2342-2352.
- 120 Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V. I. Zabolotsky, A. R. Achoh, K. A. Lebedev, S. S. Melnikov // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 608. – P. 118152.



- 121 Pilot scale complex electrodialysis technology for processing a solution of lithium chloride containing organic solvents / S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotsky [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 189. – P. 74-81.
- 122 Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques / N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 246. – P. 196–216.
- 123 Predicting salt permeability coefficients in highly swollen, highly charged ion exchange membranes / J. Kamcev, D. R. Paul, G. S. Manning, B. D. Freeman // *ACS App. Materials & Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. –P. 404-4056.
- 124 Probing membrane and interface properties in concentrated electrolyte solutions / E. Fontananova, W. Zhang, I. Nicotera [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 459. – P. 177–189.
- 125 Rollet, A.-L. Etude des propriétés physico-chimiques d'ions dans un milieu poreux chargé exemple du Nafion: These de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)/ Paris, France, – 1999. – 179 p.
- 126 Saberi, A.A. Recent advances in percolation theory and its applications / A.A. Saberi // *Phys. Reports.* – 2015. – Vol. 578. – P. 1–32.
- 127 Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes / J. Kamcev, R. Sujanani, E.-S. Jang [et al.]// *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 547. – P. 123–133.
- 128 Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis — effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 167. – P. 1–31.
- 129 Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 206. – P. 31–60.
- 130 Sathiyarayanan, S. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating / S. Sathiyarayanan, S. Muthkrishnana, G. Venkatachari // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. – P. 6313-6319.

- 131 Schaetzel, P. Statistical mechanics of diffusion in polymers conductivity and electroosmosis in ion exchange membranes / P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, B. Riffault // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 240. – P. 25–35.
- 132 Schaetzel, P. The generalized multicomponent Nernst–Planck diffusion equation—diffusion and self diffusion coefficients / P. Schaetzel, B. Auclair // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 43. – P. 3375–3377.
- 133 Scher, H. Critical density in percolation processes / H. Scher, R. Zallen // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 53. – P. 3759-3761.
- 134 Schmid, G. Zur Elektrochemie feinporiger kapillarsysteme / G. Schmid, H. Schwarz // *Z. Electrochem.* – 1950. – Vol. 54. – P. 424-431.
- 135 Scotham, T.A. Handbook of conducting polymers / T. A. Scotham, R. L. Elsenbaumer, R. J. Reynolds; New York: Marcel Dekker, – 1998. – 1073 p.
- 136 Self diffusion and conductivity in Nafion<sup>R</sup> membranes in contact with NaCl+CaCl<sub>2</sub> solutions / G. Pourcelly, Ph. Sistat, A. Chapotot [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1996. – Vol. 110. – P. 69-78.
- 137 Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion<sup>®</sup>-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on the on their properties / E. Safronova, A. Yaroslavtsev, D. Safronov [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2017. – T. 240. – C. 1016-1023.
- 138 Shiryayeva, I.M. Equilibrium of ion-exchange polymeric membrane with aqueous salt solution and its thermodynamic modeling / I. M. Shiryayeva, A. I. Victorov // *Fluid Phase Equilibria.* – 2001. – Vol. 180. – P. 115-138.
- 139 Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation / E. A. Sakardina, T. A. Kravchenko, E. V. Zolotukhina // *Electrochimica Acta.* – 2015. – T. 179. – C. 364-371.
- 140 Skaarup, S. Determination of membrane hydration numbers of al-kali metal ions by insertion in a conducting polymer / S. Skaarup, M. J. M. Jafeen, M. A. Careem // *Solid State Ionics.* – 2010. – Vol. 181. – P. 1245–1250.

- 141 Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane / N. Loza, I. Falina, N. Kononenko, D. Kudashova // *Synthetic Metals*. – 2020. – Vol. 261. – 116292.
- 142 Spiegler, K.S. Transport processes in ionic membranes / K. S. Spiegler // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – Vol. 54. – P. 1408-1428.
- 143 Staverman, A. J. Non-equilibrium thermodynamics of membrane processes / A. J. Staverman // *Trans. Faraday Soc.* – 1952. – Vol. 48. – P. 176-185.
- 144 Stejskal, J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer / J. Stejskal // *Pure App. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – P. 857–867.
- 145 Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electro dialysis for food industry R. Ghalloussi, L. Chaabane, C. Larchet [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2014. – Vol. 123. – P. 229–234.
- 146 Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANi/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer / E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif [et al] // *Progress in Organic Coatings*. – 2011. – Vol. 70. – P. 39-44.
- 147 Talo, A. Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel / A. Talo, O. Forsen, S. Ylasaari // *Synthetic Metals*. – 1999. – Vol. 102. – P. 1394-1395.
- 148 Tan, S. Characterization and transport properties of Nafion/ Polyaniline Composite Membranes / S. Tan, D. Belanger // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 23480-23490.
- 149 Tan, S. Chemical polymerization of aniline on a poly(styrene sulfonic acid) membrane: controlling the polymerization site using different oxidants / S. Tan, J. H. Tieu, D. Belanger // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 14085-14092.
- 150 Tanaka Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition / Y. Tanaka; Elsevier Science, – 2015. – 522 p.
- 151 Tedesco, M. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electro dialysis: II. Effect of water transport through ion-exchange membranes / M. Tedesco,

- H. V. M. Hamelers, P. M. Biesheuvel // *J. Membr. Sci.* – 2017. – Vol. 531. – P. 172-182.
- 152 Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline / N. P. Berezina, A. A. Kubaisy, S. V. Timofeev, L. V. Karpenko // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2007. – Vol. 11, № 3. – P. 378-389.
- 153 Tongwen X. Ionic conductivity threshold in sulfonated poly (phenylene oxide) matrices: a combination of three-phase model and percolation theory / X. Tongwen, Y. Weihua, H. Binglin // *Chem. Engineering Sci.* – 2001. – Vol. 56. – P. 5343–5350.
- 154 Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum / A. Filippov, D. Petrova, I. Falina [et al.] // *Polymers.* – 2018. – Vol. 10, Iss. 4. – № 366.
- 155 Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology / K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4637–4678.
- 156 Transport of proton in polymeric ionic exchange membranes in relation with the dissociated sorbed acid / G. Pourcelly, M. Boudet-Dumy, A. Lindheimer, C. Gavach // *Desalination.* – 1991. – Vol. 80. – P. 193-209.
- 157 Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes / N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 243. – P. 301-310.
- 158 Tuan, L. X. Permselectivity and microstructure of anion exchange membranes / L. X. Tuan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 325. – P. 215-222.
- 159 Tuan, L. X. The two-phase model of structure microheterogeneity revisited by the study of the CMS cation exchange membrane / L. X. Tuan, D. Mertens, C. Buess-Herman // *Desalination.* – 2009. – Vol. 240. – P. 351-357.
- 160 Tuan, L.X. Study of water content and microheterogeneity of CMS cation exchange membrane / L.X. Tuan, C. Buess-Herman // *Chem. Phys. Letters.* – 2007. – Vol. 434. – P. 49-55.

- 161 Validity of the Boltzmann equation to describe Donnan equilibrium at the membrane–solution interface / A. H. Galama, J. W. Post, M. A. Cohen Stuart, P. M. Biesheuvel // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 442. – P. 131-139.
- 162 Varma, S. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions / S. Varma, S.B. Rempe // *Biophysical Chem.* – 2006. – Vol. 124. – P. 192–199.
- 163 Wang, J. Polyaniline coatings: anionic membrane nature and bipolar structures for anticorrosion / J. Wang // *Synthetic Metals.* – 2002. – Vol.132. – P. 53-56.
- 164 Water electrotransport in membrane systems. Experiment and model description / N. Berezina, N. Gnusin, O. Dyomina, S. Timofeyev // *J. Membr. Sci.* – 1994. – Vol. 86. – P. 207-229.
- 165 Williams, G. Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments / G. Williams, H. N. MacMurray // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – Vol. 6. – P. B9.
- 166 Williams, G. Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins / G. Williams, S. Geary, H. N. McMurray // *Corrosion Sci.* – 2012. – Vol. 57. – P. 139-147.
- 167 Xie, G. Pumping effects in water movement accompanying cation transport across Nafion 117 membranes / G. Xie, T. Okada // *Electrochim. Acta.* – 1996. – Vol. 41. – P. 1569-1571.
- 168 Xin, Y. Density functional theory study on ion adsorption and electroosmotic flow in a membrane with charge cylindrical pores / Y. Xin, Y.-X. Zheng, Y.-X. Yu // *Mol. Phys.* – 2016. – Vol. 114. – P. 2328-2336.
- 169 Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 263. – P. 1–29.
- 170 Yan, N. Water and ion sorption in a series of cross-linked AMPS/PEGDA hydrogel membranes / N. Yan, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Polymer.* – 2018. – Vol. 146. – P. 196-208.

- 171 Yasuda, H. Permeability of solutes through hydrated polymer membranes / H. Yasuda, C. E. Lamaze, L. D. Ikenber // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1968. – Vol. 118, № 2858. – P. 19-35.
- 172 Yeo R.S. Modern aspects of electrochemistry: Ed. by Conway B.E. et al. / R. S. Yeo, H. L. Yager; L.: Butterworth, – 1985. – 437 p.
- 173 Zabolotskii, V. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *J. Appl. Electrochem.* – 2013. – Vol. 43, № 11. – P. 1117-1129.
- 174 Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 181-198.
- 175 Активное сопротивление мембран переменному току с учетом их неоднородности / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, А. И. Мешечков, Г. А. Дворкина // *Электрохимия.* – 1985. – Т. 21, № 8. – С. 1044-1048.
- 176 Алымова, А.Т. Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных смол / А. Т. Алымова, А. Я.Шаталов, В. П. Мелешко // *Журнал физической химии.* – 1971. – Т. 45, № 6. – С. 1495-1498.
- 177 Анализ модельных представлений для расчетов электропроводности ионообменных колонок и мембран / Н. П. Гнусин, Л. А. Анникова, О. А. Демина, Н. П. Березина // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2007. – Т. 7, № 5. – С. 746-747.
- 178 Анализ необменной сорбции электролитов ионообменными мембранами с помощью микрогетерогенной модели / В. И. Заболоцкий, В. В. Nikonenko, О. Н. Костенко, Л. Ф. Ельникова // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. 67, № 12. – С. 2423-2427.
- 179 Асимметричный ионный транспорт в перфторированных мембранах МФ-4СК, допированных полианилином / А. А. Лысова, И. А. Стенина, С. В. Долгополов // *Доклады Академии наук.* – 2009. – Т. 427, № 4. – С. 508-511.

- 180 Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко [и д.] // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 9. – С. 1066–1077.
- 181 Белинская Ф. А. Ионный обмен и ионометрия / Ф. А. Белинская; СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, – 2000. – 259 с.
- 182 Березина, Н. П. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАНИ/МФ-4СК в растворах серной кислоты / Н. П. Березина, А. А.-Р. Кубайси // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 91-99.
- 183 Березина, Н. П. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах / Н. П. Березина, Л. В. Карпенко // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 3. – С. 749-757.
- 184 Березина, Н. П. Сравнительное изучение электротранспорта ионов и воды в сульфокатионитовых полимерных мембранах нового поколения / Н. П. Березина, Е. Н. Комкова // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 1.- С. 5-15.
- 185 Березина, Н. П. Эффект асимметрии транспортных свойств ионообменных мембран в процессе электродиализа растворов с органическими компонентами / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Т. В. Кукура // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1987. – Т. 30, № 11. – С. 75-78.
- 186 Беспалов, А. В. Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран с наночастицами серебра / А. В. Беспалов, В. Д. Буиклиский // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5, № 3. – С. 178-182.
- 187 Бислойные мембраны. Модельное описание эффектов асимметрии транспортных свойств при взаимодействии ионообменных мембран с ПАОВ / Н. А. Кононенко, Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, С. Б. Паршиков // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 930-936.

- 188 Бобрешова, О. В. Определение ионного состава перфторированных сульфокатионитовых мембран на основе оценки доннановского потенциала / О. В. Бобрешова, А. В. Паршина, Е. А. Рыжкова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1333-1339.
- 189 Васильева, В. И. Влияние фенилаланина на физико-химические, структурные и транспортные характеристики профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40 / В. И. Васильева, Е. А. Голева, М. А. Смагин // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 7. – С. 1071–1081.
- 190 Вейсов, Б. К. Диффузионная проницаемость гетерогенных ионитовых мембран МА-40 и МК-40 / Б. К. Вейсов, В. Д. Гребенюк // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 32-35.
- 191 Влияние апротонного растворителя на свойства и структуру ионообменных мембран / О. А. Демина, А. В. Демин, Н. П. Гнусин, В. И. Заболоцкий // Высокомолекул. соед. Серия А. – 2010. – Т. 52, № 12. – С. 2078-2091.
- 192 Влияние армирующей ткани на электротранспортные свойства перфторированных мембран Нафион и МФ-4СК / О. А. Демина, Н. П. Березина, Л. А. Анникова [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2007. – Т.35, № 3. – С. 11-18.
- 193 Влияние инертных компонентов на электропроводность ионообменных материалов / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, О. А. Демина, Г. А. Дворкина // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 1342-1349.
- 194 Влияние моноэтаноламина на электропроводность и эффективность процесса электродиализа растворов кислот и солей / Э. Г. Новицкий, В. П. Василевский, Е. А. Грушевенко [и др.] // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 4. – С. 445-451.
- 195 Влияние полианилина на перенос тока через структурные фрагменты ионообменных сульфокатионитовых смол и мембран / Н. П. Березина,



- Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Л. А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1325-1332.
- 196 Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристик и термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы / С. А. Шкирская, И. Н. Сенчихин, Н. А. Кононенко, В. И. Ролдугин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 89–96.
- 197 Влияние пористой структуры полимера на кинетику обмена  $Ni^{2+}$  на гибридных органо-неорганических ионитах / Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева, Ю. М. Вольфович // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1019–1025.
- 198 Влияние природы противоионов на транспортные и структурные параметры сульфокатионитовых мембран / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, А. В. Демин // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 8. – С. 1234–1239.
- 199 Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Васильева, Н. Д. Письменская, Э. М. Акберова, К. А. Небавская // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7–8. – С. 1114–1120.
- 200 Влияние термохимического воздействия на электропроводность и механизм прохождения тока в сульфокатионитовой мембране МК-40 / В. И. Васильева, Э. М. Акберова, О. А. Демина [и др.] // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 7. – С. 711-721.
- 201 Влияние условий получения мембран МФ-4СК на их электродиффузионные свойства / О. П. Ивина, М. Я. Шохман, Н. П. Березина [и др.] // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 10. – С. 2758-2762.
- 202 Влияние эффектов гилратации в перфторированных мембранах на их селективность / С. А. Шкирская, Е. В. Назырова, Н. А. Кононенко,

- О. А. Демина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, №. 5. – С. 711-718.
- 203 Гаршина, Т. И. Физико-химические характеристики тонких ионообменных мембран / Т. И. Гаршина, О. А. Козадерова, В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 1. – С. 148-151.
- 204 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих, под ред. С.М. Черноброва; М.: Изд-во иностранной литературы, – 1962. – 490 с.
- 205 Гибридные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и платины / Н. П. Березина, М. А. Черняева, Н. А. Кононенко, С. В. Долгополов // Мембраны и Мембранные Технологии. – 2011. – Т. 1, № 1. – С. 37-45.
- 206 Гнусин Н. П. Электрохимия ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк, М. В. Певницкая; Новосибирск: Наука, – 1972. – 200с.
- 207 Гнусин Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н. П. Гнусин, В. Д. Гребенюк; Киев: Наукова думка, – 1972. – 180 с.
- 208 Гнусин, Н. П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Л. А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 522-528.
- 209 Гнусин, Н. П. Необменная сорбция электролита ионообменной мембраной / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Г. М. Шеретова // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, №5. – С. 918-921.
- 210 Гнусин, Н. П. Моделирование электромассопереноса в электродиализной ячейке / Н. П. Гнусин // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 316-320.
- 211 Гнусин, Н. П. Особенности электропроводности ионообменных материалов / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 12. – С. 2129-2137.

- 212 Гнусин, Н.П. Моделирование переноса в электродиализных системах / Н. П. Гнусин, О. А. Демина // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 31-35.
- 213 Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч; Киев: Наукова Думка, – 1987. – 796.
- 214 Гребенюк, В.Д. Соотношение электрохимических свойств ионообменных смол и изготовление на их основе гетерогенных мембран / В. Д. Гребенюк, М. В. Певницкая, Н. П. Гнусин // Журн. прикладной химии. – 1969. – Т. 42, № 3. – С. 578-584.
- 215 Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена / Р. Гриссбах; М.: Иностранная литература, – 1963. – 500 с.
- 216 Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий; Москва: Высшая школа, – 1975. – 416 с.
- 217 Демина, О. А. Модельное описание электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций раствора электролита / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 641-645.
- 218 Демина, О. А. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / О. А. Демина, Н. А. Кононенко, И. В. Фалина // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 2. – С. 83–94.
- 219 Демина, О. А. Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 347-355.
- 220 Диагностика структурных и транспортных свойств анионообменной мембраны МА-40 после эксплуатации при электродиализе минерализованных природных вод / В. И. Васильева, Э. М. Акберова, Д. В. Костылев, А. А. Цхай // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 183-197.

- 221 Диффузия электролита через ионообменные мембраны / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шудренко, О. П. Ивина // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 68, № 3. – С. 565-570.
- 222 Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко; М.: Наука, – 1996. – 393 с.
- 223 Заболоцкий, В. И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, К. В. Протасов, М. В. Шарафан // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 9. – С. 979-986.
- 224 Заболоцкий, В. И. Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны / В. И. Заболоцкий, О. А. Демина, К. В. Протасов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 412-418.
- 225 Заболоцкий, В. И. Учет структурной неоднородности ионита при описании равновесного распределения электролита в ионообменных системах / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, Г. М. Шеретова // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, №10. – С. 2467.
- 226 Заболоцкий, В.И. Транспорт ионов и воды при электродиализном концентрировании хлорида лития из водно-органических растворов / В. И. Заболоцкий, А. В. Демин, О. А. Демина // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 349-357.
- 227 Заболоцкий, В.И. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов / В. И. Заболоцкий, А. А. Шудренко, Н. П. Гнусин // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 744.
- 228 Заболоцкий, В.И. Электромассоперенос через неоднородные ионообменные мембраны. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии противоионов и коионов / В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 905-912.

- 229 Золотухина, Е. В. Ионный обмен  $H^+ - Cu^{2+}$  на нанокompозите  $Cu^0$ -сульфокатионообменник КУ-23 в растворах с различным значением рН / Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 934–938.
- 230 Идентификация микрогетерогенной модели неоднородной мембраны / В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев, В. В. Никоненко, А. А. Шудренко // Электрохимия. – 1993. Т. 29. С. 811-817.
- 231 Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: Изд. 3-е, испр. / Н. А. Измайлов; М., «Химия», – 1976. – 488 с.
- 232 Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии / Н. П. Березина, Ю. М. Вольфович, Н. А. Кононенко, И. А. Блинов // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 912.
- 233 Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 32 с.
- 234 Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, В. И. Заболоцкий // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, №2. – С. 148–154.
- 235 Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной порометрии / Кононенко Н.А., Березина Н.П., Вольфович Ю.М., [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 10. – С. 2199.
- 236 Каталитическая активность нанокompозитов серебро–ионообменник в реакции окисления метаналя кислородом / Е. А. Сакардина, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин, Е. В. Золотухина // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 464, № 1. – С. 61–64.
- 237 Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник; Л.: Химия, – 1970. – 336 с.
- 238 Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью / Н. П. Березина,

- С. В. Тимофеев, О. А. Демина [и др.] // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 7. – С. 1050-1058.
- 239 Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Н. П. Березина, А. И. Мешечков // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 3. – С. 364-368.
- 240 Корыта И. Электрохимия / И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова; Москва: Издательство «Мир», – 1977. – 472 с.
- 241 Кравченко, Т. А. Роль потенциала Доннана в формировании электродного потенциала металлсодержащих электроноинообменников / Т. А.Кравченко, Е. В.Золотухина, В. А. Крысанов // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1512-1518.
- 242 Манк, В. В. Исследование чисел гидратации ионообменных смол методом ЯМР / В. В. Манк, В. Д. Гребенюк, О. Д. Куриленко // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 203. – С. 1115-1117.
- 243 Маринский Я. Ионный обмен / Я. Маринский; М.: Изд-во «Мир», – 1968. – 365 с.
- 244 Матричный синтез полианилина в присутствии поли-2(акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой кислоты / В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, К. В. Чеберяко [и др.] // Электрохимия. – 2004. – Т.40, №3. – С. 339-345.
- 245 Мелвин-Хьюз Э.Я. Физическая химия. Т. 2. / Э. Я. Мелвин-Хьюз; М.: Издательство «Мир», – 1962. – С. 756.
- 246 Мелешко, В. П. Зависимость электропроводности катионита КУ-2 и анионита АВ-17 от содержания дивинилбензола // В.П. Мелешко, Ф. Я. Шаталов, А. Т. Алымова // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 53. – С. 2323-2327.
- 247 Мембранная электрохимия: лабораторный практикум / Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. В. Лоза, И. В. Фалина, С. А. Шкирская; Краснодар: Кубанский государственный университет, 2017. – 290 с.

- 248 Мембраны и мембранные технологии / Под ред. А.Б. Ярославцева; М.: Научный мир, – 2013. – 612 с.
- 249 Меньшакова, Н. И. Исследование электрохимических свойств катионитовой мембраны гомогенного типа / Н. И. Меньшакова, В. Л. Кубасов, Л. И. Кришталек // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 2. – С. 275-278.
- 250 Моделирование концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости анионообменных мембран после их контакта с вином / М. В. Порожный, В. В. Сарапулова, Н. Д. Письменская [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7, № 3. – С. 179-186.
- 251 Моделирование электромассопереноса на основе транспортно-структурных характеристик ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 4. – С. 419-424.
- 252 Модельное описание диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран / И. В. Фалина, О. А. Демина, Н. А. Кононенко, И. А. Мякинченко // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 2. – С. 244–251.
- 253 Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М.Мулдер; М.: Мир, – 1999. – 513 с.
- 254 Николаев Н. И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев; М.: Химия, – 1980. – 232 с.
- 255 Никоненко, В.В. Модель конкурирующего транспорта ионов через монообменные мембраны с модифицированной поверхностью / В. В. Никоненко, В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 258-260.
- 256 О связи между электроосмотическими и селективными свойствами ионообменных мембран / Н. П. Березина, О. А. Демина, Н. П. Гнусин, С. В. Тимофеев // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 11. – С. 1467-1472.

- 257 Оделевский, В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В. И. Оделевский // Журнал технической физики. – 1951. – Т. 21. С. 667-677.
- 258 Паршина, А. В. Сенсорные системы на основе ионообменных мембран для анализа многокомпонентных растворов / А. В. Паршина, Т. С. Денисова, О. В. Бобрешова // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 329-350.
- 259 Пат. № 2566415 Российская Федерация, МПК В 01 D 67/00, В 01 D 61/44, В 01 D 71/06. Способ изменения характеристик электродиализатора с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами: № 2014129703/05; заявл. 18.07.2014; опубл. 27.10.2015 / Кононенко Н. А., Лоза С. А., Лоза Н. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «КубГУ».
- 260 Патент № 2411070 Российская Федерация, МПК В01D 71/60 (2006.01). Композиционная ионообменная мембрана: № 2009131427/05; заявл. 18.08.2009; опубл. 10.02.2011 / Шкирская С. А., Сычёва А. А.-Р., Березина Н. П., Тимофеев С. В., Криштопа М. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «КубГУ».
- 261 Певницкая, М. В. Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран / М. В. Певницкая, А. А. Козина, Н. Г. Евсеев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. – 1974. – Т. 4, № 9. – С. 137-141.
- 262 Перегончая, О. В. Структурно-кинетические особенности анионообменных мембран, сорбирующих органические вещества / О. В. Перегончая, В. В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 5. – С. 736-741.
- 263 Перенос ионов через анизотропные композиты на основе гетерогенных мембран и полианилина в растворе серной кислоты / Н. В. Лоза, С. А. Лоза, Н. А. Кононенко, А. В. Магальянов // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5, № 3. – С. 202–207.



- 264 Перспективы развития мембранной науки / П. Ю. Апель, О. В. Бобрешова, А. В. Волков [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 59-80.
- 265 Письменская, Н. Д. Использование единого набора структурно-кинетических параметров микрогетерогенной модели для описания сорбционных и кинетических свойств ионообменных мембран / Н. Д. Письменская, Е. Е. Невакшенова, В. В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т8, № 3. – С. 147-156.
- 266 Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов / К. В. Протасов, С. А. Шкирская, Н. П. Березина, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 1131-1140.
- 267 Применение модельного подхода для описания физико-химических свойств ионообменных мембран / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. П. Гнусин // Высокомол. соедин. Серия А. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1071-1081.
- 268 Развитие принципа обобщенной проводимости к описанию явлений переноса в дисперсных системах под воздействием нескольких сил различной природы / Н. П. Гнусин, В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, А. И. Мешечков // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 65, № 6. – С. 1518-1522.
- 269 Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40 по данным кондуктометрических измерений / Н. П. Гнусин, Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Н. П. Березина // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 9. – С. 1697-1701.
- 270 Решение задачи электродиффузионного переноса через ионообменную мембрану при произвольной концентрации внешнего раствора / Н. П. Гнусин, С. Б. Паршиков, О. А. Демина // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1316-1319.

- 271 Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс; М.: Изд. Ин. лит., – 1963. – 646 с.
- 272 Ролдугин В. И. Физико-химия поверхности / В. И. Ролдугин; Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», – 2008. – 568 с.
- 273 Сакардина, Е. А. Низкотемпературное окисление метаналя на наноструктурированных катализаторах серебро-аминоанионообменник / Е. А. Сакардина, Т. А.Кравченко, Е. В.Золотухина // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11, № 11-12. С. 67-71.
- 274 Сакардина, Е. А. Синтез и особенности кинетики ионного обмена на нанокompозитах медь-ионообменник различной природы / Е. А. Сакардина, Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 149-152.
- 275 Самсонов Г. В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Ельник; Л.: Наука, – 1969. – 243 с.
- 276 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014662877 РФ. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели : рег. 10.12.2014 / Демина О. А., Фалина И. В. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10.12.2014.
- 277 Свойства протонпроводящих мембран типа «Нафион» с поверхностными наноразмерными слоями электропроводящего полианилина / И.Ю. Сапурина, М.Е. Компан, В.В. Малышкин [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 744-754.
- 278 Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина; Л.: Химия, – 1981. – 486 с.
- 279 Сравнение транспортно-структурных параметров анионообменных мембран отечественного и зарубежного производства / О. А. Демина, Н. П. Березина, Т. Сата, А. В. Демин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1002-1008.

- 280 Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Г. А. Дворкина [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 3. – С. 328-335.
- 281 Структура, морфология и транспортные характеристики бислойных профилированных мембран / С. А. Лоза, В. И. Заболоцкий, Н. В. Лоза, М. А. Фоменко // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 374–381.
- 282 Структурная неоднородность ионообменных мембран в набухшем рабочем состоянии и методы ее изучения / М. Т. Брык, В. И. Заболоцкий, И. Д. Атаманенко, Г. А. Дворкина // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 1, №6. – С. 491-497.
- 283 Сычева, А. А.-Р. Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония / А. А.-Р. Сычева, И. В. Фалина, Н. П. Березина // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 114-121.
- 284 Танганов, Б.Б. Морская воды и проблемы ее опреснения / Б. Б. Таганов // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 90-92.
- 285 Танганов, Б.Б. О размерах гидратированных ионов (к проблеме опреснения морской воды) / Б. Б. Танганов // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 12. – С. 25-26.
- 286 Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран / О. А. Демина, Н. А. Кононенко, И. В. Фалина, А. В. Демин // Коллоидный журнал. – 2017. – Т 79. – С. 259-269.
- 287 Теоретическое и экспериментальное исследование асимметрии диффузионной проницаемости композитных мембран / А. Н. Филиппов, Р. Х. Иксанов, Н. А. Кононенко [и др.] // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 2. – С. 238–250.

- 288 Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов / С. Ф. Тимашев; М.: Химия, – 1988. – 240 с
- 289 Трехпроводная модель и формула Лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко [и др.]// Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 1. – С. 122-126.
- 290 Фалина, И. В. Верификация капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах различной природы / И. В. Фалина, О. А. Демина, В. И. Заболоцкий // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79, № 6. – С. 792-801.
- 291 Фалина, И. В. Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40 / И. В. Фалина, О. А. Демина, В. И. Заболоцкий // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 101–109.
- 292 Фалина, И. В. Диффузия растворов в процессе матричного синтеза композитных мембран МФ-4СК–Полианилин и транспортные свойства полученных материалов / И. В. Фалина, Н. П. Березина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 715-724.
- 293 Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Под ред. Дж. Хладик; М.: Мир, – 1978. – 555 с.
- 294 Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, О. А. Демина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 173-182.
- 295 Филиппов, А. Н. Исследование диффузии электролитов различной природы через катионообменную мембрану / А. Н. Филиппов, Н. А. Кононенко, О. А. Демина // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. № 4. – С. 509-520.
- 296 Филиппов, А. Н. Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью /

- А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81, №5. – С. 650-659.
- 297 Филиппов, А.Н. Апробация ячеечной модели катионообменной мембраны на 1:1 электролитах / А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 5. – С. 325–333.
- 298 Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ4СК и их сорбционные и проводящие свойства / Н. П. Березина, А. А.-Р. Кубайси, Н. М. Алпатова [и др.] // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 325-333.
- 299 Шапошник, В. А. Электростатическая теория селективности ионообменников / В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 1. – С. 48-53.
- 300 Шельдешов, Н. В. Структурная и математическая модели бароэлектродиффузии электролита через гетерогенные ионообменные мембраны. бароэлектродиффузия NaOH через анионообменную мембрану МА-41 / Н. В. Шельдешов, В. В. Чайка, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – С. 1036-1046.
- 301 Шельдешов, Н.В. Влияние бароэлектродиффузии электролита через гетерогенную анионообменную мембрану на качество получаемой деионизованной воды методом непрерывной электродеионизации / Н. В. Шельдешов, В. В. Чайка, В. И. Заболоцкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, Вып. 1. – С. 5-10.
- 302 Шкирская, С.А. Электрокинетические свойства и морфология нанокompозитных материалов на основе сульфокатионитовых мембран и полианилина: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Шкирская Светлана Алексеевна; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2008. – 23 с.
- 303 Электродиффузионные характеристики бислойных мембран, модифицированных галлуазитом / А. Н. Филиппов, Н. А. Кононенко, И. В. Фалина [и др.] // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, №1. – С. 106–118.

- 304 Электропроводность ионообменных колонок / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, В. П. Бекетова, Т. А. Меркулова // Электрохимия. – 1977. – Т. 13. – С. 1712-1715.
- 305 Электропроводность ионообменных мембран, измеренная на переменном и постоянном токах / Н. П. Гнусин, О. А. Демина, А. И. Мешечков, И. Я. Турьян // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 11. – С. 1525-1529.
- 306 Электротранспорт воды с протоном в нанокompозитных мембранах МФ-4СК/ПАН / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, А. А.-Р. Сычева, М. В. Криштопа // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 437-446.
- 307 Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК / Н. П. Березина, С.В. Тимофеев, А.-Л. Ролле [и др.] // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С.1009-1015.
- 308 Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. Н. Филиппов [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 515-524.
- 309 Электрохимический темплатный синтез композита полианилина с полимерным перфторированным сульфокатионитом / Н.М. Алпатова, В.Н. Андреев, А.И. Данилов [и др.]// Электрохимия. – 2002. – Т. 38, №8. – С. 1020-1025.
- 310 Эффекты изменения рН растворов в условиях поляризации мембраны МФ-4СК, поверхностно модифицированной полианилином / Н. А. Кононенко, С. В. Долгополов, Н. В. Лоза, Н. В. Шельдешов // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 23-29.
- 311 Эффекты перколяции в нанокompозитах металл–катионообменная мембрана / Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко, М. Ю. Чайка [и др.] // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433, № 2. – С. 202–205.
- 312 Эффекты электрической перколяции в композиционных материалах эпоксидная смола/ионообменная смола/полианилин для противокоррозионной защиты / Н. Н. Петров, И. В. Фалина, Т. В. Коваль

[и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 4. – С. 440-448.

- 313 Ярославцев, А. Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко, В. И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, №5. – С. 1-33.
- 314 Ярославцев, А. Б. Мембранные технологии в водородной энергетике / А. Б. Ярославцев, И. А. Стенина // Химическая технология. – 2018. – Т. 19, № 13. – С. 618-620.
- 315 Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3 – 4.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора

ООО «Иновационное предприятие

«Мембранная технология»

канд. хим. наук



А.А. Шудренко

2020

### АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Комиссия в составе: н.с. Мельникова С.С. и н.с. Етеревской С.И. составили настоящий акт о том, что в производстве ООО «ИП «Мембранная технология» используются результаты, полученные в диссертационной работе Фалиной И.В., для расчета характеристик ионообменных мембран. В инновационное предприятие «Мембранная технология» переданы следующие методики:

– расчет чисел переноса воды при электромиграции по капиллярной модели на основании экспериментальных данных о концентрационной зависимости удельной электропроводности, распределения пор по эффективным радиусам и обменной емкости ионообменных мембран;

– расчет константы ионообменного равновесия из концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион.

Методика расчета чисел переноса воды используется при оценке массообменных характеристик электродиализаторов-концентраторов. Методика расчета константы ионообменного равновесия применяется при моделировании конкурентного переноса двух сортов противоионов в аппаратах электродиализного обессоливания растворов сложных составов.

Члены комиссии:

Two handwritten signatures in blue ink. The first signature is of S.S. Melnikov and the second is of S.I. Eterevskaya.

С.С. Мельников

С. И. Етеревскова





УТВЕРЖДАЮ  
 Директор по науке  
 ОАО «Пластполимер»

А.И. Сятковский

«06» июля 2020 г.

### АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленного на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Комиссия в составе заведующего отделом политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран ОАО «Пластполимер» к.х.н. С.В. Тимофеева, старшего научного сотрудника того же отдела, к.х.н. Л.П. Бобровой, старшего научного сотрудника того же отдела, к.х.н. Ю.А. Зайченко, заведующего отделом плавких фторполимеров, к.х.н. Ю.А. Фоменко ознакомилась с результатами диссертационной работы И.В.Фалиной и отмечает следующее:

1. Объектами исследования в данной работе являлись, в частности, перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК, разработчиком и производителем которых является ОАО «Пластполимер».

2. На основании совместного анализа физико-химических свойств и развитых в работе модельных представлений применительно к армированным перфторированным мембранам МФ-4СК с различной эквивалентной массой и плотностью плетения армирующей сетки показано, что введение армировки не ухудшает селективные свойства перфторированной мембраны, однако происходит снижение ее удельной электропроводности пропорционально плотности плетения сетки и толщины нити из политетрафторэтилена. Оптимальным соотношением проводящих и селективных свойств обладают армированные мембраны с эквивалентной массой 1100 г<sub>сух</sub>/моль-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> и толщиной нитей армирующей ткани 14 текс.

3. Выполнен обширный комплекс экспериментальных исследований и теоретического описания по влиянию гидратации (влагосодержания) на диффузионную проницаемость и электропроводность мембран в Na<sup>+</sup>-форме, что важно для анализа работы электролизеров получения хлора, прежде всего, для целей дезинфекции медицинских учреждений и обеззараживания воды.

4. Полученные в диссертационной работе результаты учитывались специалистами ОАО «Пластполимер» при изготовлении мембранных материалов, обладающих комплексом физико-химических и электротранспортных свойств, которые отвечают требованиям различных потребителей таких материалов.

Председатель комиссии:

С.В. Тимофеев

Члены комиссии:

Л.П. Боброва

Ю.А. Зайченко

Ю.А. Фоменко

УТВЕРЖДАЮ  
 Генеральный директор  
 ООО «Интеллектуальные  
 композиционные решения»  
 канд. хим. наук

  
 Н.Н. Петров  
 «2» 06 2020



АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования Фалиной Ирины Владимировны «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Данный акт составлен о том, что комиссия в составе ведущего специалиста-исследователя канд. географ. наук Панюшкиной А.В. и директора по развитию канд. философ. наук Михеева М.Н., рассмотрев диссертационную работу Фалиной И.В. «Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов», отмечает, что в производстве ООО «Интеллектуальные композиционные решения» используются следующие результаты указанной работы:

- методика модифицирования катионообменной смолы КУ-2 полианилином;
- методика расчета объемной доли проводящего компонента в составе трехкомпонентного покрытия КУ-2/полианилин/эпоксид для дальнейшей обработки зависимостей сопротивления покрытия от его влагосодержания в рамках перколяционной модели;
- результаты расчета параметров перколяционной модели учитываются при оптимизации состава трехкомпонентного «интеллектуального» антикоррозионного покрытия на основе ионообменника КУ-2, полианилина и эпоксидной смолы.

Указанные методики переданы в ООО «Интеллектуальные композиционные решения». Результаты отражены в серии совместных публикаций.

Члены комиссии:

 А.В. Панюшкина  
 М.Н. Михеев





**АКТ**

об использовании результатов диссертационной Фалиной Ирины Владимировны «Система характеризации ионообменных материалов с использованием модельных подходов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Комиссия в составе: заведующего кафедрой д-ра хим. наук, профессора Заболоцкого В.И., д-ра хим. наук, профессора Шельдешова Н.В., канд. хим. наук, доцента Лозы Н.В. составили настоящий акт о том, что полученные в диссертационной работе Фалиной И.В. использованы в учебном процессе по следующим дисциплинам:

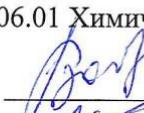


1. Расчет транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели используется в лабораторном практикуме по дисциплине «Мембранная электрохимия и мембранные материалы новых поколений» (направление подготовки магистров 04.04.01 Химия);

2. Расчет толщин слоев в бислойных композитных мембранах на основании концентрационных зависимостей диффузионного потока используется в лабораторном практикуме по дисциплине «Мембраны и мембранные явления» (направление подготовки магистров 04.03.01 Химия) и «Ионообменные материалы для экозащитных процессов» (направление подготовки бакалавров 20.03.01 Техносферная безопасность);

3. Оценка константы ионообменного равновесия из концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах используется в лабораторном практикуме по дисциплине «Физикохимия мембранных процессов» (направление подготовки магистров 04.06.01 Химические науки).

Результаты диссертационной работы Фалиной И.В. использованы при подготовке учебного пособия с грифом УМС (Мембранная электрохимия: лабораторный практикум // Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Н.В. Лоза, И.В. Фалина, С.А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 2017. – 290 с.: ил.), используемого для подготовки студентов по направлениям бакалавриата 04.03.01 Химия, 20.03.01 Техносферная безопасность, магистратуры 04.04.01 Химия и аспирантуры 04.06.01 Химические науки.

Члены комиссии:

 В.И. Заболоцкий  
 Н.В. Шельдешов  
 Н. В. Лоза