

УДК 544.6.076.34

**ПРОТОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН
МФ-4СК/ПОЛИАНИЛИН ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗМЕРЕНИЙ
ПРОВОДЯЩИХ И ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ¹**

*Колечко М. В.², Гнусин Н. П.³, Березина Н. П.⁴, Шкирская С. А.⁵,
Тимофеев С. В.⁶*

PROTON SELECTIVITY OF COMPOSITE MEMBRANES MF-4SC/POLYANILINE BASED ON
MEASUREMENTS OF CONDUCTIVITY AND DIFFUSION PROPERTIES

Kolechko M. V., Gnusin N. P., Berezina N. P., Shkirskaya S. A., Timofeev S. V.

The transport numbers of proton are calculated on the base of concentration dependences of conductivity and diffusion permeability in the HCl solutions for the composite materials MF-4SC/polyaniline. The estimation of the electro diffusion coefficients of counter- ions (H^+) and co-ions (Cl^-) is carried out for the composites in dependence on the synthesis conditions. It is established that composite materials with fixed polyaniline thick layer have the high values of proton number (0,97–0,99) and the explanation of this effect is proposed. The composites obtained may be recommended for the application in electro membrane processes and deciding of ecological problems.

Keywords: polyaniline, modification, membranes, composite materials, diffusion permeability, conductivity, selectivity.

Введение

Одним из приоритетных направлений в настоящее время является разработка фундаментальных основ экологически безопасных ресурсо- и энергосберегающих технологий. Бурное развитие современных промышленных производств и резко ухудшающаяся экологическая обстановка во всем мире привели к необходимости создания так называемых систем с малым или нулевым сбросом жидких стоков, которые невозможно представить без использования электродиализного концентрирования. Процесс электродиализного концентрирования позволяет из сточных вод различных произ-

водств концентрировать и возвращать обратно в производство ценные, а иногда и вредные компоненты, вызывающие загрязнение окружающей среды. Одним из перспективных методов улучшения качества работы электродиализатора-концентратора является разработка нового поколения мембран, позволяющего повысить степень концентрирования солевых растворов. Придание мембранам барьерных свойств (низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемости) и высокой селективности позволило бы достигать предельных концентраций раствора в камерах концентрирования. Поэтому создание модифицированных мембран с контролируемым значени-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (10-08-00758, 11-08-96514-р_юг_ц), а также в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» по направлению «Создание мембран и каталитических систем» (П1359).

²Колечко Мария Викторовна, канд. хим. наук, младший научный сотрудник кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: kolechko-mariya@mail.ru.

³Гнусин Николай Петрович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: gnusinnp@gmail.com.

⁴Березина Нинель Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: ninel_berezina@mail.ru.

⁵Шкирская Светлана Алексеевна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: shkirskaya@mail.ru.

⁶Тимофеев Сергей Васильевич, канд. хим. наук, заведующий отделом фторполимеров ОАО «Пластполимер»; e-mail: stimof@yandex.ru.

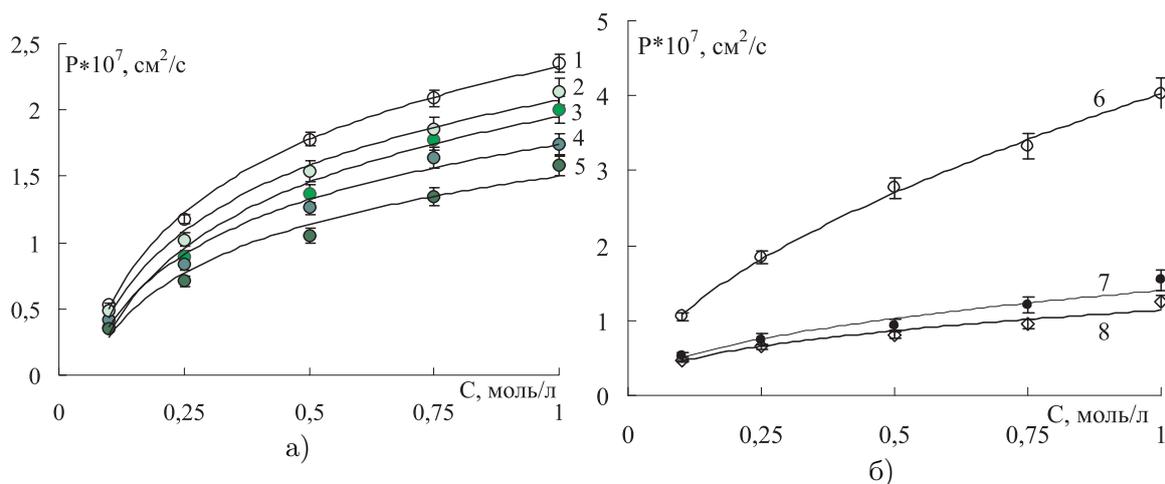


Рис. 1. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости исследуемых образцов: 1 — МФ-4СК и 2, 3, 4, 5 — МФ-4СК/ПАН с толщиной слоя полианилина 20, 32, 36 и 40 мкм; 6 — МФ-4СК п. 29 и 7, 8 — МФ-4СК/ПАН немодифицированной и модифицированной стороной к потоку электролита

ем селективных свойств является актуальной задачей для дальнейшего практического применения полученных композитных материалов в электромембранных процессах.

1. Объекты и методы исследования

В данной работе исследовались перфторированные мембраны МФ-4СК (партия 29) и плёнка Ф-4СФ (прекурсор мембраны МФ-4СК), изготовленные в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург, Россия).

Композитная мембрана МФ-4СК/ПАН была получена методом последовательной диффузии рабочих растворов через мембрану МФ-4СК п. 29, как в работе [1]. Таким образом, были получены образцы МФ-4СК/ПАН с градиентным распределением полианилина (25–30 мкм) по толщине мембраны в форме эмеральдин-соль. Образцы мембран МФ-4СК/ПАН с фиксированными слоями полианилина были получены методом послойного сульфирования пленки Ф-4СФ с последующим модифицированием полианилином. Толщина слоя полианилина в форме эмеральдин-основание изменялась от 20 до 40 мкм в зависимости от времени сульфирования при средней толщине образца 190 мкм. Серия образцов под номерами 1–5 соответствует мембране МФ-4СК (1), полученной из Ф-4СФ, и композитам МФ-4СК/ПАН с фиксированными слоями полианилина (2–5). Образцы 6–8 соответствуют мембране МФ-4СК п. 29 (6) и композитам МФ-4СК/ПАН

с градиентным распределением полианилина по толщине мембраны (7,8).

Удельная электропроводность мембран (k , См/м) была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, измеренному как активная часть импеданса на частоте переменного тока 50–500 кГц с использованием ртутно-контактного метода. Величина диффузионного потока (j , моль/м²·с) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (P , см²/с) определялись при диффузии раствора электролита в чистую воду. Все эксперименты проводились в изотермических условиях при температуре 25°С. Погрешность определения транспортных характеристик на одном образце мембраны не превышала 3–5 %.

2. Результаты и обсуждение

Для всех исследуемых образцов были получены концентрационные зависимости диффузионной проницаемости (рис. 1) и удельной электропроводности (рис. 2).

Для композитов с фиксированными слоями полианилина было обнаружено снижение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности на 10–35 % в зависимости от толщины модифицированного слоя (рис. 1а и 2а). Из рис. 1б следует, что интегральный коэффициент диффузионной проницаемости для композита МФ-4СК/ПАН с градиентным распределением полианилина уменьшается на 50–70 % в зависимости от концен-

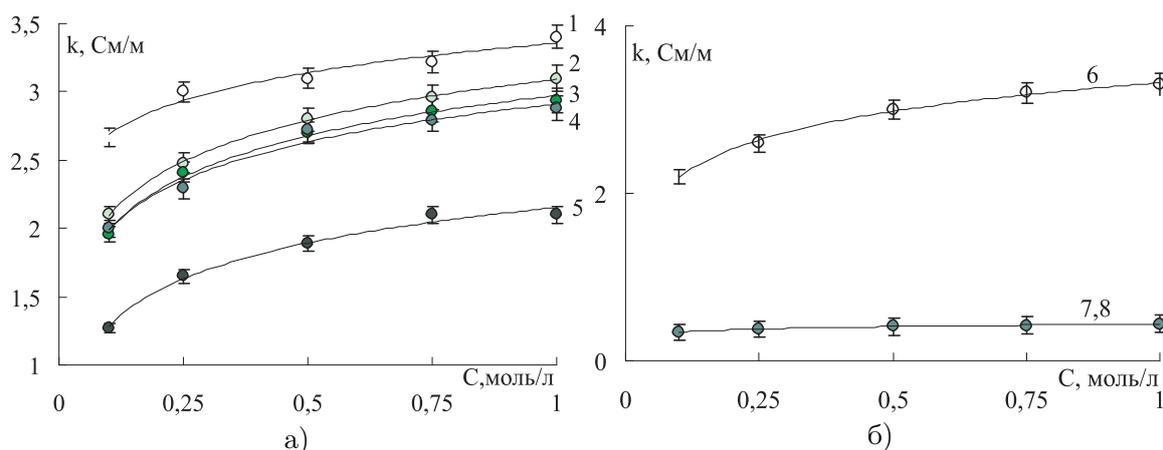


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых образцов: 1 — МФ-4СК и 2, 3, 4, 5 — МФ-4СК/ПАН после 10, 20, 30 и 40 с толщиной слоя полианилина 20, 32, 36 и 40 мкм; 6 — МФ-4СК п. 29 и 7, 8 — МФ-4СК/ПАН

трации равновесного раствора электролита. В ходе проведения эксперимента была обнаружена асимметрия диффузионной проницаемости композитных образцов (рис. 1б, кривые 7, 8), которая является стабильной во всём диапазоне исследуемых концентраций и составляет 15%. Следует отметить, что при ориентации композита модифицированным слоем полианилина к потоку электролита диффузионная проницаемость ниже, чем немодифицированным слоем. Подробно эффекты асимметрии диффузионной проницаемости композитов МФ-4СК/ПАН рассмотрены в работах [1, 2]. Исследование удельной электропроводности данных образцов показало снижение на 80% (рис. 2б) по сравнению с исходной мембраной. Более существенное снижение транспортных свойств композитов с градиентным распределением полианилина объясняется специфической морфологией полислоистых структур полианилина, как описано в [2, 3].

На основе концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости и удельной электропроводности (рис. 1 и 2) были рассчитаны электромиграционные числа переноса протона по уравнениям (2.1)–(2.3), предложенным и обоснованным в [4].

$$t_+(C) = \frac{z_+^2 \cdot L_+(C)}{z_+^2 \cdot L_+(C) + z_-^2 \cdot L_-(C)} \quad (2.1)$$

где z_+ , z_- — заряды протона и коиона соответственно; C — концентрация, г-экв/л; $L_+(C)$, $L_-(C)$ — феноменологические коэффициенты электродиффузии протонов и коионов через мембрану, которые являются коэффициентами пропорциональности

для потока в уравнениях неравновесной термодинамики: $j_i = -L_i \text{grad } \bar{\mu}_i$ (j_i — поток ионов, $\bar{\mu}_i$ — электрохимический потенциал) и находятся по формулам

$$L_+(C) = \frac{k(C)}{2F^2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)CF^2}{RTk(C)\pi_{\pm}(C)}} \right], \quad (2.2)$$

$$L_-(C) = \frac{k(C)}{2F^2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2P^*(C)C \cdot F^2}{RTk(C)\pi_{\pm}(C)}} \right], \quad (2.3)$$

где k — удельная электропроводность, См/м; F — число Фарадея (96485 Кл/г-экв); R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; P^* — дифференциальный коэффициент диффузии, м²/с, который связан с интегральным коэффициентом диффузии (P) следующим соотношением: $P^* = P \cdot \beta$, где β — константа, зависящая от природы материала мембраны и природы равновесного раствора и равная: $\beta = d \ln(-j) / d \ln C$.

Учет неидеальности раствора осуществлен с помощью параметра π_{\pm} , который рассчитывался по формуле

$$\pi_{\pm}(c) = 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c},$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности электролита. Значения γ_{\pm} для растворов HCl были взяты из [5].

Этот метод ранее был успешно применён в [6, 7] для оценки электромиграционных чисел переноса ионов натрия, и в [8, 9] для оценки чисел переноса протонов. Как видно из

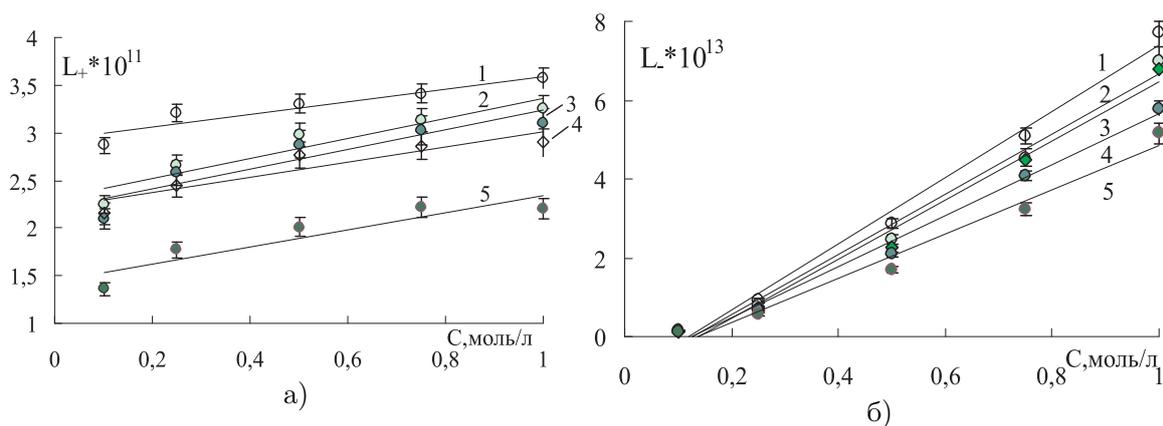


Рис. 3. Зависимость электродиффузионных коэффициентов L_+ (а) и L_- (б) от концентрации в растворах HCl: 1 — МФ-4СК; 2, 3, 4, 5 — МФ-4СК/ПАн с толщиной слоя полианилина 20, 32, 36 и 40 мкм соответственно

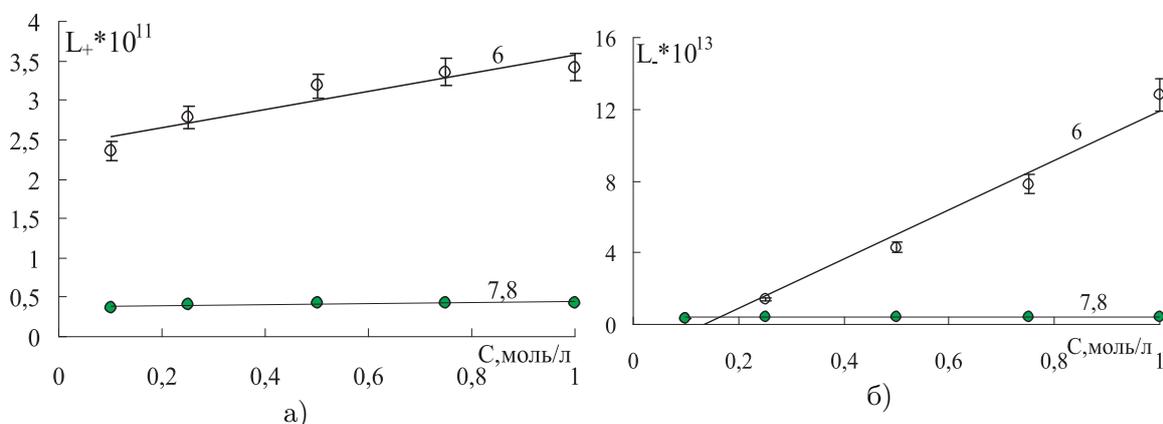


Рис. 4. Зависимость электродиффузионных коэффициентов L_+ (а) и L_- (б) от концентрации в растворах HCl: 6 — МФ-4СК п.29, 7, 8 — МФ-4СК/ПАн п. 29

уравнений (2.2) и (2.3), можно рассчитать концентрационные зависимости электродиффузионных коэффициентов для противоионов и коионов (L_+ , L_-), а затем — концентрационные зависимости электромиграционных чисел переноса протона по уравнению (2.1).

Концентрационные зависимости электродиффузионных коэффициентов L_+ и L_- в растворах HCl для исследуемых образцов представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что характер зависимости этих коэффициентов определяется условиями синтеза композитов и концентрацией равновесного раствора.

Значения коэффициентов L_+ и L_- между собой отличаются на два порядка во всех случаях. С ростом концентрации равновесного раствора у всех исследованных мембран значения электродиффузионных коэффициентов L_+ и L_- увеличиваются. Однако это увеличение наиболее ярко выражено

у коэффициентов L_- , в результате разницы между L_+ и L_- с ростом концентрации уменьшается. Сравнение результатов, представленных на рис. 3 и 4, позволяет выявить различия между транспортом ионов в композитных мембранах в зависимости от характера распределения полианилина. Максимальное снижение коэффициентов L_+ композитных мембран (рис. 3а) в результате послойного модифицирования составляет 40%, в то время, как градиентное распределение полианилина приводит к более существенному снижению коэффициентов L_+ на 85% (рис. 4а). Коэффициенты L_+ являются индивидуальной характеристикой переноса протонов при оценке проводящих свойств, и с ростом концентрации возрастают как в исходных, так и в композитных образцах. Коэффициенты L_- отражают индивидуальные характеристики переноса коионов, которые определяют механизм диффузионного пере-

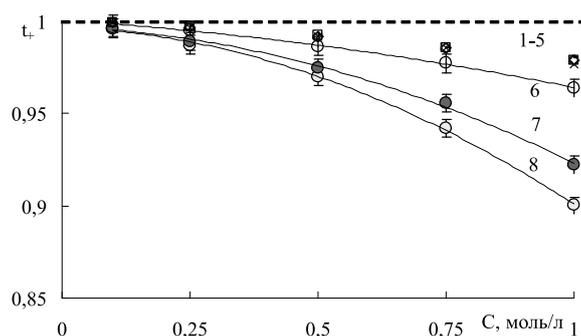


Рис. 5. Схема переноса протона и концентрационная зависимость рассчитанных чисел переноса протона в растворах HCl для мембран: 1–5 — МФ-4СК и композитов МФ-4СК/ПАн с толщиной слоя полианилина 20, 32, 36 и 40 мкм; 6 — МФ-4СК п. 29 и 7, 8 — МФ-4СК/ПАн немодифицированной и модифицированной стороной к потоку электролита

носа. Их значение для композитных мембран с градиентным распределением полианилина достигает некоторого предельного значения (рис. 4б), а для композитов с послойным модифицированием такого эффекта не наблюдается (рис. 3б). Следовательно, образование цепей полианилина изменяет структуру транспортных каналов базовой мембраны, что приводит к торможению переноса и противоионов, и коионов.

Расчёты чисел переноса протона по уравнению (2.1) представлены для указанных композитов на рис. 5.

Как видно из рис. 5, числа переноса протона в 1М HCl для серии композитов с фиксированной толщиной слоя полианилина (кривые 2–5) практически равны 0,98. Если сравнить подобные зависимости, рассчитанные для образцов МФ-4СК/ПАн с градиентным распределением ПАн (кривые 7, 8), то наблюдается снижение чисел переноса протона при увеличении концентрации растворов HCl. Обнаружено, что асимметрия диффузионной проницаемости анизотропных композитов сохраняется при расчётах чисел переноса, и при всех концентрациях число переноса выше в том случае, когда мембрана ориентирована к потоку зарядов барьерным слоем полианилина. Следовательно, полианилин не только стабилизирует число переноса протона, но и поддерживает его достаточно высокое значение.

Когда в сульфокатионитовой мембране появляются ароматические цепи полианилина, имеющие блочную структуру и содержащие и положительно-заряженные, и незаряженные атомы азота, то на первый взгляд следует ожидать снижения чисел переноса протонов из-за анионообменных свойств полианилина. По данным [9], в полимере

эмеральдин-соль отношение N^+/N составляет 0,38. В этом случае полианилин должен обеспечить селективность по коионам кислоты (Cl^-). Следовательно, можно ожидать снижения чисел переноса протона на 30%. Однако, как видно из полученных результатов, такого снижения протонной селективности не наблюдается.

Высокие и стабильные значения чисел переноса протона в композитах МФ-4СК/ПАн (рис. 5) являются следствием действия нескольких факторов. Это изменение морфологии базового полимера при насыщении кластерных участков МФ-4СК полианилином. Независимо от того, что полианилин занимает весь объем мембраны или только некоторую часть, он вызывает существенные структурные перестройки кластеров и каналов. Морфология самого полианилина, в зависимости от его количества, претерпевает изменения от нитевидных до зернистых образований. При образовании полислоистых структур полианилина формируется барьерный слой к переносу противо- и коионов [3, 10]. В результате изменяется число структурных дефектов: межцепные расстояния между сегментами в интермедиате и даже кристаллитных областях. Во всех этих случаях в полимере уменьшается количество сорбированного электролита, а значит и вклад коионов в перенос тока. Существенное значение имеют также внутрицепные и межцепные взаимодействия полианилина. Если полианилин находится в форме эмеральдина, то между положительными зарядами эмеральдина и подвижными коионами Cl^- происходит электростатическое взаимодействие, которое ограничивает движение анионов, поддерживая высокую селективность композита по протонам. Этот эф-

факт обеспечивает также высокую протонную проводимость композитов. Переход полианилина в частично окисленное состояние (композиты с градиентным распределением полианилина) может снизить возможность электростатического взаимодействия атомов азота с коионами, что должно привести к снижению протонной селективности. Действительно, в мембранах с градиентным распределением полианилина наблюдается снижение протонной селективности (рис. 5, кривые 7, 8).

Заключение

Таким образом, продемонстрировано, что протонная селективность композитов МФ-4СК/ПАН зависит от условий синтеза полианилина, а также морфологических и электростатических факторов взаимодействия модифицирующего полимера в наноразмерных кластерных областях базовой матрицы. Во всех случаях отмечена высокая селективность к протонам композитов МФ-4СК/ПАН. Подтверждена доминирующая роль противоионов в механизме проводимости и роль коионов в механизме диффузионного переноса через композитные мембраны. Для композитов с фиксированной толщиной слоя полианилина в форме эмеральдин основание проводимость в 2 раза выше, чем для образцов с градиентным распределением полианилина. Слой полианилина является барьером для коионов, независимо от его морфологии и химического состояния, что приводит к сохранению высоких чисел переноса протонов. Использование таких высокоселективных материалов в электродиализных ячейках будет способствовать увеличению эффективности их работы [11].

Литература

1. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчилин И.Н., Ролдугин В.И. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно-модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин // Электрохимия. 2011. Т. 47. №9. С. 1066–1077.
2. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. Электротранспортные свойства и морфология мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 5. С. 515–524.
3. Пат. 2411070 РФ, В01D071/60. Композиционная ионообменная мембрана / С.А. Шкирская, А.А.-Р. Сычева, Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, М.В. Криптопа.
4. Гнусин Н.П., Паришков С.Б., Демина О.А. Решение задачи электродиффузионного переноса через ионообменную мембрану при произвольной концентрации внешнего раствора // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1316–1319.
5. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1965. Т. 3. 1008 с.
6. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Паришков С.Б. Электротранспорт воды и селективные свойства ионообменных мембран // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Т. 25. С. 213–220.
7. Демина О.А., Демин А.В., Заболоцкий В.И., Березина Н.П. Влияние апротонного растворителя на селективность ионообменных мембран // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 7. С. 811–819.
8. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворах серной кислоты // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 1. С. 91–99.
9. Tan S., Be'langer D. Characterization and Transport Properties of Nafion/Polyaniline Composite Membranes // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 23480–23490.
10. Berезina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. P. 2342–2352.
11. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209–1218.

Ключевые слова: полианилин, модифицирование, мембраны, композитные материалы, диффузионная проницаемость, электропроводность, селективность.

Статья поступила 27 января 2012 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Колечко М. В., Гнусин Н. П., Березина Н. П., Шкирская С. А., Тимофеев С. В., 2012