

НОВИКОВ СТАНИСЛАВ СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТА**

специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в секторе ионного переноса лаборатории химии фосфатов

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор

Ярославцев Андрей Борисович

заведующий сектором ионного переноса лаборатории химии фосфатов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Щербаков Владимир Васильевич

декан факультета естественных наук, проф. кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева»

доктор химических наук, профессор

Волков Владимир Васильевич

заведующий лабораторией полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Ведущая организация:

Государственное учебно-научное учреждение Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится «10» декабря 2013 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.204.11 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9 в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «8» ноября 2013 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д. 212.204.11

Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Создание и модификация ионообменных мембран являются одними из быстро развивающихся направлений науки и техники благодаря тому, что данные материалы находят широкое применение в таких областях как водоподготовка, очистка и разделение веществ, создание альтернативных источников энергии, газовых сенсоров и т.д. Известны микрофльтрационные мембраны на основе полимеров сетчатой структуры, обладающие высокой эффективностью фильтрации по отношению к механическим и коллоидным примесям, ПАВ, высокими эксплуатационными характеристиками и удельной производительностью. Однако отсутствие ионогенных групп в структуре данных мембран обуславливает низкую эффективность очистки от примесей различных ионов и ограничивает их сферу применения. Модификация путём внедрения в поровую структуру данных мембран ионообменных материалов, содержащих сульфогруппы, позволит понизить их диффузионную проницаемость и повысить селективность по отношению к ионным примесям. Другим интересным подходом к получению материала с высокими ионообменными и транспортными характеристиками представляется непосредственное сульфирование полимера сетчатой структуры. Полученные таким образом материалы могут применяться для создания гомогенных сульфокатионитовых мембран или нанесения модифицирующих покрытий на пористые системы.

Цель настоящей работы заключалась в создании новых ионообменных мембранных материалов на основе сульфированного поликарбоната (СПК), поликарбонатметакрилата сетчатой структуры (ПКМ) с внедрённым в поровую структуру сульфокатионитом МФ-4СК или СПК, а также в изучении процессов ионного транспорта в полученных мембранах. Для выполнения поставленных целей представлялось необходимым решение следующих задач:

- разработать методы синтеза СПК и гомогенных сульфокатионитовых мембран на его основе;
- разработать методы синтеза гетерогенных мембран на основе ПКМ с внедрённым в поровую структуру сульфокатионитом МФ-4СК или СПК;
- охарактеризовать структуру и строение полученных мембранных материалов, исследовать их ионообменные свойства;
- исследовать транспортные свойства мембран включая, диффузионную проницаемость, коэффициенты взаимной диффузии ионов водорода и щелочного металла (на примере катионов H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), а также, ионную проводимость.

Научная новизна. В рамках диссертационной работы разработаны методы синтеза сульфированного поликарбоната (СПК) и изготовлены гомогенные сульфокатионитовые мембраны на его основе. Исследовано влияние условий синтеза СПК на структуру и свойства получаемого сульфополимера. Впервые разработаны методы модификации мембран на основе ПКМ с помощью раствора полимера МФ-4СК или СПК, позволяющие получать гетерогенные ионообменные мембранные материалы с пониженной диффузионной проницаемостью и повышенной селективностью по отношению к ионным примесям. Изучены ионообменные и транспортные свойства полученных мембран. Проведено систематическое исследование влияния сульфокатионита МФ-4СК внедрённого в поровую структуру мембран ПКМ на строение и транспортные характеристики полученных гетерогенных мембран.

Практическая значимость. Получены гетерогенные мембраны на основе ПКМ с пониженными значениями диффузионной проницаемости и высокой селективностью к ионным примесям, которые могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для создания фильтрующих элементов и применения в области водоочистки и водоподготовки, выделения и разделения веществ в жидких средах. Выявлены причины изменения транспортных характеристик мембран при их модификации. Обнаруженные закономерности и подходы к модификации могут позволить получать материалы с заданными свойствами.

Синтезированы материалы на основе сульфированного поликарбоната с высокими значениями обменной ёмкости и ионной проводимости, обладающие улучшенными транспортными характеристиками. Совокупность данных свойств позволяет рассматривать данные материалы в качестве перспективных для применения в области водоочистки и водоподготовки, разделения веществ и выделения ценных компонентов, а также для создания альтернативных источников энергии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза СПК и изготовления гомогенных сульфокатионитовых мембран на его основе.
2. Методы синтеза гетерогенных мембран на основе ПКМ с внедрённым в поровую структуру сульфокатионитом МФ-4СК или СПК.
3. Результаты исследования состава и транспортных характеристик полученных мембранных материалов.
4. Сведения о влиянии внедрённого в поры ПКМ сульфокатионита на ионную проводимость и диффузионную проницаемость полученных мембранных материалов.

Личный вклад автора. Диссертантом получены основные экспериментальные результаты и проведена их обработка, выбраны методы и объекты исследования с учётом их специфики, осуществлен синтез исследуемых образцов, изучены их транспортные и ионообменные свойства, сформулированы выносимые на защиту положения и выводы.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Краснодар - 2011, 2013); 16-й и 17-й международных выставках химической промышленности и науки «Химия-2011, 2013» (Москва - 2011, 2013).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-08-00602-а), программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 доклада на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах печатного текста, содержит 15 таблиц и 25 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 133 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении кратко описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы.

1. Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены основные типы мембранных материалов, их классификация и области применения. Отдельно представлены ионообменные мембранные материалы, описаны их структура и свойства на примере перфторированных сульфокатионитовых мембран типа «Nafion», «МФ-4СК» и СПЭЭК, приведены механизмы ионного транспорта в них. Рассмотрены основные методы получения ионообменных полимеров с помощью покрытия сульфокатионитами и методами химической модификации. Приведены методы исследования транспортных свойств мембран. В заключительной части главы сформулированы выводы из обзора литературы и приведено обоснование выбора объектов исследования.

2. Экспериментальная часть. В экспериментальной части приводится описание методов синтеза и исследования материалов, используемых в работе, а

также приводятся реагенты, используемые для синтеза и приборы, необходимые для проведения физико-химических исследований.

Для синтеза мембран на основе сульфированного поликарбоната порошок ПКМ-полимера подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой с последующим выделением, отмывкой и сушкой сульфополимера, приготовлением его раствора и получением мембраны из данного раствора методом инверсии фаз.

Для синтеза гетерогенных мембран ПКМ/МФ-4СК и ПКМ/СПК с внедренным в поровую структуру сульфокатионитом образцы мембран на основе ПКМ погружали в раствор МФ-4СК или СПК и выдерживали для набухания и проникновения сульфокатионита в поры. После высушивания образцы кондиционировали по стандартной методике.

Анализ поверхности образцов полученных мембран проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Supra 50 VP» («LEO», Германия) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Образцы для сканирующей электронной микроскопии были высушены и покрыты золотом¹. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Nexus» фирмы «Nicolet» с использованием микрофокусирующей приставки НПВО фирмы «Pike Technologies» («MIRacle ATR»). Образцы использовали без предварительной подготовки².

Термогравиметрический анализ полученных образцов проводили с помощью термовесов «Netzsch TG 209 F1» в интервале температур 25÷150°C в алюминиевых тиглях. Скорость нагрева составляла 5 град./мин, навески - 10÷20 мг, чувствительность метода – 0.0001мг³. Определение ионообменной ёмкости СПК проводили методом потенциометрического титрования с применением рН-метра «Эксперт-001» с цифровым выводом на персональный компьютер и автоматической фиксацией показаний каждые 5с. рН-милливольтметр калибровали с использованием стандартных буферных растворов.

Навеску СПК переводили в натриевую форму выдерживанием 24 ч. при перемешивании в насыщенном водном растворе хлорида натрия. Образующуюся кислоту оттитровывали щелочью. Ионообменную ёмкость рассчитывали по объёму титранта в точке эквивалентности.

Элементный спектральный микроанализ проводили на автоматическом CHNS-анализаторе «Vario Microcube Elementar»⁴. Для подтверждения результа-

¹ Съёмку микрофотографий осуществляли к.х.н. Баранчиков А.Е. и к.х.н. Козерожец И.В. (ИОНХ РАН).

² Съёмку ИК-спектров осуществляла д.х.н. Горбунова Ю.Г. (ИОНХ РАН).

³ Измерения выполняли д.х.н. Стенина И.А., и к.х.н. Караванова Ю.А. (ИОНХ РАН).

⁴ Элементный анализ выполняла к.х.н. Буяновская А.Г. (ИНЭОС РАН).

тов потенциометрического титрования (сорбционная обменная ёмкость, СОЕ) СПК предварительно переводили в натриевую форму путем выдерживания в насыщенном водном растворе NaCl при перемешивании в течение 24ч. и вычисляли содержание ионов натрия в составе сульфополимера по результатам элементного микроанализа.

Измерение ионной проводимости полученных образцов проводили в контакте с водой в интервале температур $20 \div 100^\circ\text{C}$ с помощью моста переменного тока «2В-1» в диапазоне частот $10 \text{ Гц} \div 6 \text{ МГц}$ на симметричных ячейках углерод/образец/углерод. В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Величину проводимости находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Для определения диффузионной проницаемости в тефлоновую ячейку с закрепленной мембраной помещали водный раствор соли или кислоты соответствующей концентрации с одной стороны и деионизованную воду с другой. Для определения взаимной диффузии катионов H^+/Me^+ исследовали перенос ионов через мембрану, разделяющую растворы соответствующих солей и кислот с эквивалентной концентрацией аниона. В ходе эксперимента фиксировали изменение удельной электропроводности среды или величины pH в той части ячейки, где находилась деионизованная вода (при определении диффузионной проницаемости) или раствор соли (при определении взаимной диффузии) с помощью кондуктометра «Эксперт-002» или pH-метра «Эксперт-001» фирмы «Эконикс-эксперт» с цифровым выводом на персональный компьютер. Кондуктометр калибровали с использованием стандартных растворов KCl. Длительность эксперимента определялась скоростью выхода процесса диффузии на стационарное состояние.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез СПК

Степень сульфирования ПКМ контролировали варьированием времени воздействия сульфорирующего агента. Таким образом получали сульфополимеры с различной обменной ёмкостью. Для изготовления мембран наиболее пригодными оказались сульфополимеры, полученные в результате сульфирования в течение $100 \div 500 \text{ ч.}$ со степенью сульфирования $30 \div 70\%$.

Полимеры со временем сульфирования менее 100ч. отличаются низкой скоростью переноса, а у полимеров со временем сульфирования свыше 500ч. вследствие высокой степени сульфирования наблюдалась повышенная растворимость в воде.

Данные о зависимости СОЕ (в мг-экв/г.) полученных продуктов от времени сульфирования, представленные на рис.1, свидетельствуют о том, что зависимость степени сульфирования от времени воздействия сульфорирующего агента близка к линейной. Некоторое повышение степени сульфирования после 300ч. от начала процесса связано с деструкцией внешних слоёв полимерной сетки и повышением стерической доступности атомов углерода для сульфорирующего агента. Зафиксированная максимальная степень сульфирования составила $\sim 6 \div 6.5$ мг-экв/г для продуктов со временем сульфирования около 550ч. После этого наблюдается некоторое снижение СОЕ продуктов сульфирования наряду с уменьшением выхода процесса. Причиной этого является переход в водорастворимую форму внешних участков полимерной сетки с наиболее высокой степенью сульфирования.

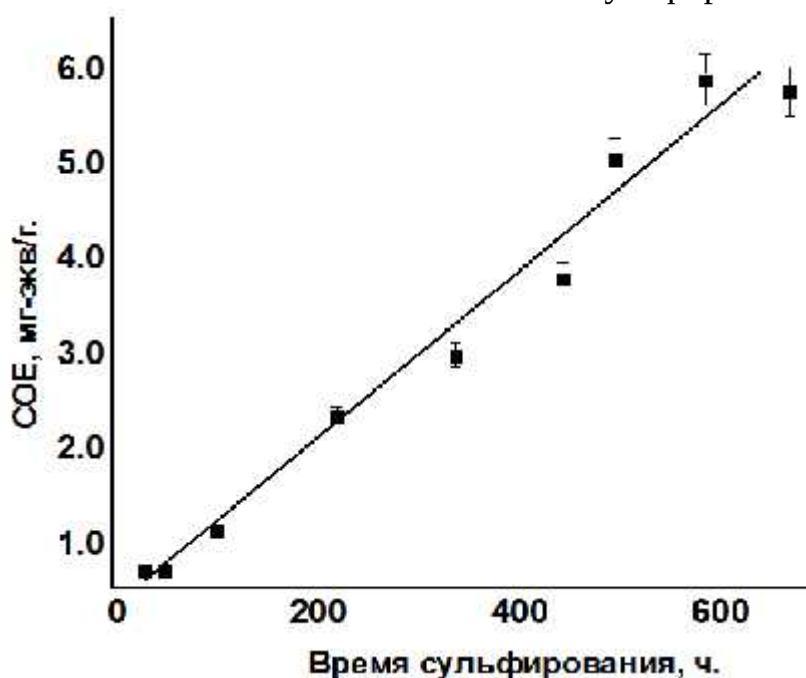


Рис.1. Зависимость сорбционной обменной ёмкости СПК от времени сульфирования.

изменение их макроструктуры.

Анализ структуры полученного сульфополимера с помощью СЭМ показал, что мембраны на его основе являются типичной сульфокатионообменной плёнкой (рис.2, б), в отличие от исходного ПКМ-полимера, обладающего глобулярной макроструктурой (рис.2, а). На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в результате сульфирования сетчатых полимеров происходит

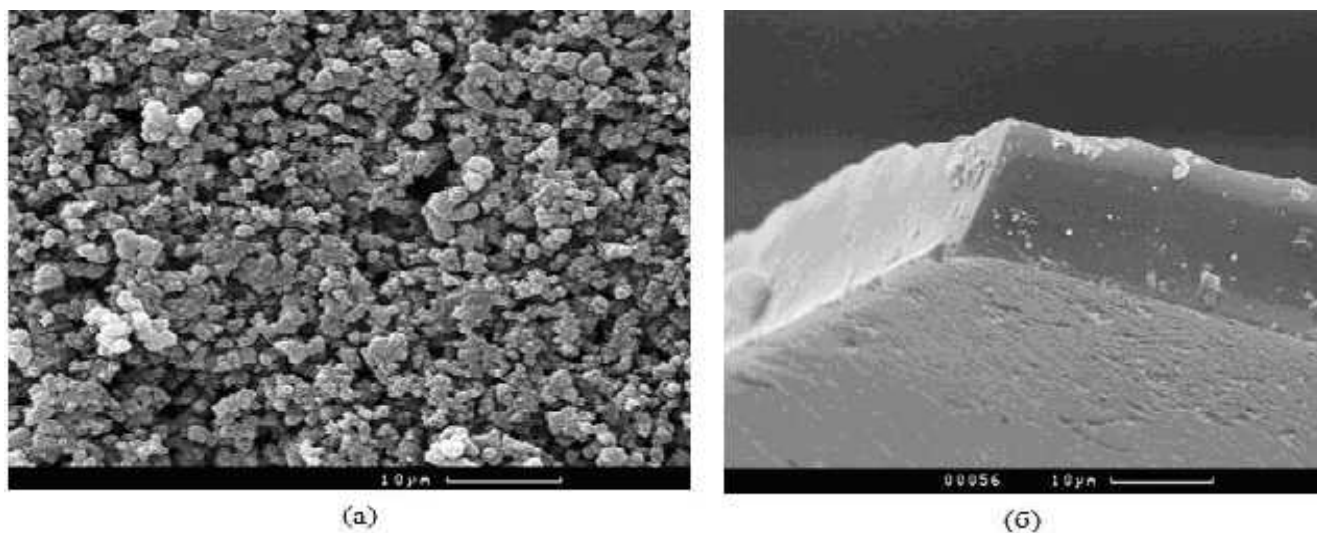


Рис.2. Микрофотографии мембран ПКМ (а) и СПК (б).

В результате сульфирования происходит гидрофилизация полимера, что приводит к увеличению степени набухания в воде и в растворах. Благодаря этому можно получать однородный по фазовому составу раствор СПК и гомогенные сульфокатионитовые мембраны на его основе.

Методом элементного спектрального микроанализа найдено содержание и соотношение атомов элементов С, Н, S, О, Na в полученных сульфокатионитах после перевода их в натриевую форму, представленное в табл.1. Сопоставление данных элементного анализа образцов ПКМ и СПК свидетельствует о сохранении остова полимера при сульфировании. В состав сульфированного полимера входят сера и натрий, что подтверждает наличие в его составе сульфогрупп – функциональных групп в ионообменных материалах.

Данные элементного анализа ПКМ и СПК

Таблица 1

n SO ₃ H /1 в.ч. ПКМ	СОЕ, мг-экв/г.	Полимер	Вычислено, мас. %					Найдено, мас. %				
			С	Н	О	S	Na	С	Н	О	S	Na
0	0	ПКМ (C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁) _n	51.7	6.2	42.1	0.0	0.0	51.5	6.5	42.0	0.0	0.0
0.2	0.46	СПК (C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁) ₅ SO ₃ Na	49.2	5.9	42.3	1.6	1.0	49.0	6.0	42.0	2.0	1.0
0.29	0.64	СПК (C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁) ₇ (SO ₃ Na) ₂	48.3	5.8	42.4	2.0	1.5	48.5	6.0	42.0	2.0	1.5
0.33	0.74	СПК (C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁) ₃ SO ₃ Na	47.8	5.7	42.4	2.4	1.7	47.0	6.0	42.5	2.5	2.0
0.5	1.09	СПК (C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁) ₂ SO ₃ Na	46.3	5.2	42.8	3.2	2.5	46.5	5.0	42.5	3.5	2.5
1	2.00	СПК C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁ SO ₃ Na	41.5	5.0	43.0	6.1	4.4	42.0	5.0	43.0	5.5	4.5
2	3.44	СПК C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁ (SO ₃ Na) ₂	34.6	4.2	43.6	10.3	7.3	35.0	4.0	43.5	10.5	7.0

Согласно данным элементного анализа и титриметрии продуктов сульфирования эквивалентная масса, приходящаяся на одну сульфогруппу у полученных сульфокатионитов, варьируется в интервале 210÷2190 г/моль (табл.2). Образцы СПК с высокими степенями сульфирования обладают эквивалентной массой существенно меньшей, чем известные сульфокатионитовые перфторированные мембраны типа «Nafion» (900÷1100 г/моль), «Gore Select» (900÷1100 г/моль) и «DOWEX» (800 г/моль), что свидетельствует о более высоком содержании подвижных ионов (носителей электрического тока) в объёме синтезированных сульфокатионитов.

Таблица 2

Расчётная эквивалентная масса полученных продуктов сульфирования

n SO₃H /1 в.ч. ПКМ*	Полимер	Время сульфирования,	СОЕ, мг-экв/г.
0.2	СПК (C₁₈H₂₆O₁₁)₅SO₃Na	24	0.46
0.29	СПК (C₁₈H₂₆O₁₁)₇(SO₃Na)₂	48	0.64
0.33	СПК (C₁₈H₂₆O₁₁)₃SO₃Na	96	0.74
0.5	СПК (C₁₈H₂₆O₁₁)₂SO₃Na	192	1.07
1	СПК C₁₈H₂₆O₁₁SO₃Na	360	2.00
2	СПК C₁₈H₂₆O₁₁(SO₃Na)₂	552	3.44

*-количество SO₃H-групп, приходящихся на 1 весовую часть ПКМ.

Высокое содержание ионообменных групп косвенно подтверждается высокой ионной проводимостью мембран на основе СПК (рис.3) при 25°С в контакте с водой, которая сопоставима с аналогичными показателями для мембран МФ-4СК, в данных условиях имеющих ионную проводимость ~ 0.07 Ом⁻¹см⁻¹. Зависимость ионной проводимости полученных сульфокатионитов в контакте с водой от времени сульфирования близка к линейной (рис.3). С увеличением времени сульфирования происходит увеличение концентрации носителей заряда и числа центров ионного переноса в матрице полимера.

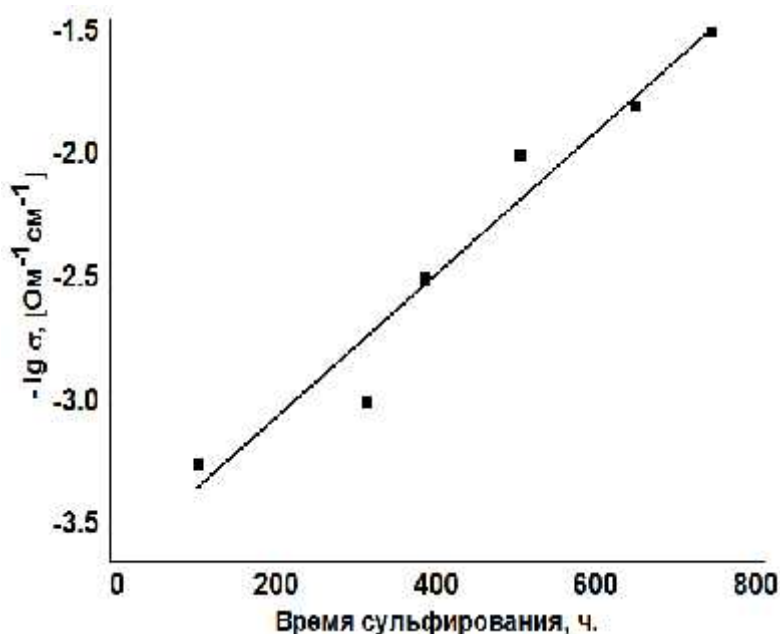


Рис.3. Зависимость проводимости мембран на основе СПК при 25°C от времени сульфирования.

Рост концентрации SO_3H -групп также приводит к увеличению влагосодержания. Следствием всего этого является существенное повышение ионной проводимости, достигающей при высоких степенях сульфирования $0.05 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Поскольку природа носителей заряда слабо меняется при изменении степени сульфирования, понижение энергии активации

проводимости для мембран на основе СПК с увеличением времени сульфирования наиболее вероятно обусловлено понижением средней длины перескока протонов и повышением степени гидратации (табл.3). Высокая степень сульфирования мембран на основе СПК определяет низкие энергии активации проводимости для образцов со временем сульфирования более 150 ч.

Таблица 3
Энергии активации проводимости для мембран на основе СПК

№	Время сульфирования, ч.	E_a , кДж/моль
1	48	30.7 ± 0.4
2	96	21.9 ± 0.3
3	192	17.0 ± 0.3
4	360	12.3 ± 0.2
5	552	5.9 ± 0.2

Ионная проводимость мембран на основе СПК в солевой форме также существенно зависит от степени сульфирования полимера и заметно понижается с ростом радиуса катиона (рис.4). В табл.4 приведены энергии активации.

Таблица 4

Энергии активации ионной проводимости для мембран на основе СПК с СОЕ 3.2 мг-экв/г. в солевой форме

№ п/п	Мембрана	E_a , кДж/моль	Степень гидратации мембраны в солевой форме, мас. %.
1	СПК- H^+	13.5 ± 0.5	60%
2	СПК- Li^+	14.3 ± 0.3	43%
3	СПК- Na^+	13.7 ± 0.4	42%
4	СПК- K^+	14.3 ± 0.4	41%
5	СПК- Rb^+	14.7 ± 0.5	34%
6	СПК- Cs^+	14.9 ± 0.4	31%

Причиной этого является понижение степени гидратации мембран и подвижности катиона в данном ряду (табл.4). Энергия активации проводимости имеет тенденцию к повышению с ростом радиуса катиона, сохраняя низкие значения, типичные для перемещения однозарядных катионов в водных растворах (табл.4).

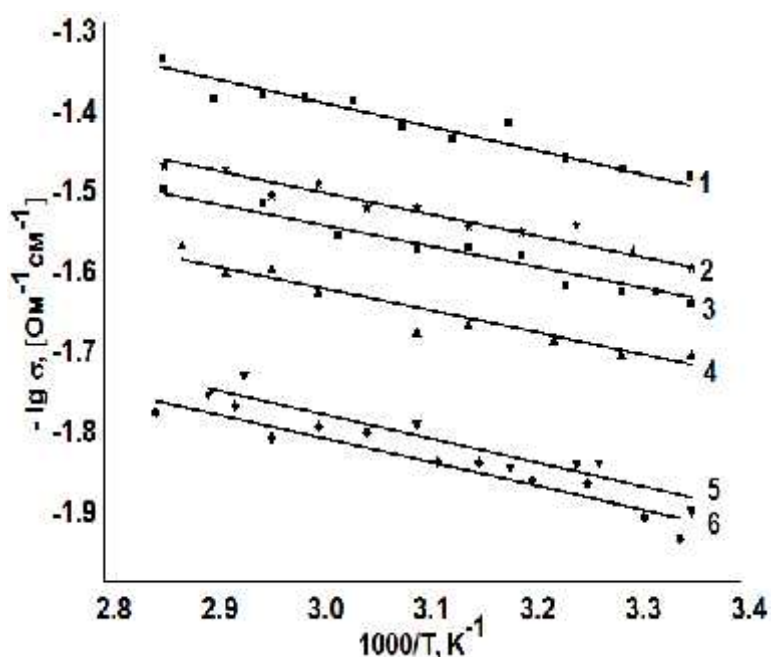


Рис.4. Зависимость проводимости мембран на основе СПК с СОЕ 3.2 мг-экв/г. в солевой форме от температуры в контакте с водой. (1) СПК- H^+ ; (2) СПК- Li^+ ; (3) СПК- Na^+ ; (4) СПК- K^+ ; (5) СПК- Rb^+ ; (6) СПК- Cs^+ .

Диффузионная проницаемость мембран на основе СПК несколько превышает аналогичные показатели для мембран МФ-4СК. Следует отметить понижение диффузионной проницаемости растворов солей щелочных металлов для данных мембран с ростом радиуса катиона щелочного металла вследствие уменьшения влагосодержания мембран при переходе в соответствующую солевую форму (табл.5). Высокое влагосодержание мембран на основе СПК, по всей видимости, следует объяснять большим количеством

гидрофильных сульфогрупп, приходящихся на единицу объема мембраны (табл.5). Вследствие этого, данный сульфокатионит может значительно

расширяться в объёме (набухать) и вбирать в себя значительно бóльшие объёмы воды, чем другие сульфокатиониты.

Таблица 5

Диффузионная проницаемость ($\text{см}^2/\text{с}$) для мембраны на основе СПК с СОЕ 3.2 мг-экв/г.

Исходные растворы в ячейке		Диффузионная проницаемость, $\text{см}^2/\text{с}$
0.1M HCl	H ₂ O	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
0.1M LiCl	H ₂ O	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M NaCl	H ₂ O	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M KCl	H ₂ O	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M RbCl	H ₂ O	$(9.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$
0.1M CsCl	H ₂ O	$(8.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$

Таблица 6

Коэффициенты взаимной диффузии H^+/Me^+ ($\text{см}^2/\text{с}$) для мембраны на основе СПК с СОЕ 3.2 мг-экв/г.

Исходные растворы в ячейке		Коэффициент взаимной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$
0.1M HCl	0.1M LiCl	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl	0.1M NaCl	$(9.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$
0.1M HCl	0.1M KCl	$(8.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$
0.1M HCl	0.1M RbCl	$(8.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$
0.1M HCl	0.1M CsCl	$(8.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$

При рассмотрении значений коэффициентов взаимной диффузии растворов солей щелочных металлов и соответствующей им кислоты для гомогенных сульфокатионитовых мембран на основе СПК следует отметить, что с ростом радиуса катиона щелочного металла его коэффициент диффузии изменяется слабо, что может быть связано с высоким влагосодержанием мембран вследствие большого числа гидрофильных сульфогрупп. На основании сравнения величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии H^+/Me^+ в мембранах на основе СПК (табл.5, 6) можно сделать вывод о том, что привитие сульфогрупп, как центров ионного переноса способствует повышению селективности ионного транспорта в отношении катионов.

3.2. Модификация поровой структуры мембран ПКМ с помощью сульфокатионита МФ-4СК.

Во всех экспериментах по модификации были получены однородные, визуально гомогенные по площади образца, мембранные материалы. Исходя из способности проникать внутрь поровой структуры мембран на основе ПКМ, произведён подбор оптимальной концентрации модифицирующего раствора МФ-4СК в изопропанолe, по итогам которого был выбран диапазон концентрации 1÷5мас.% и приготовлены растворы МФ-4СК в изопропанолe с концентрациями 1, 2.5 и 5 мас.%. При исследовании структуры поверхности полученных мембран с помощью СЭМ было выявлено, что при модификации раствором МФ-4СК с концентрацией ниже 1 мас.% наблюдается незначительное изменение структуры полученных мембран, а при модификации раствором МФ-4СК с концентрацией свыше 5 мас.% происходит образование сплошного модифицирующего слоя на поверхности мембран (рис.5, Г). С ростом концентрации модифицирующего раствора сульфокатионита МФ-4СК происходит постепенное перекрывание поровой структуры исходной мембраны на основе ПКМ (рис.5 А, Б, В, Г) и увеличение количества центров катионного переноса, что позволяет ожидать снижения диффузионной проницаемости полученных гетерогенных мембран.

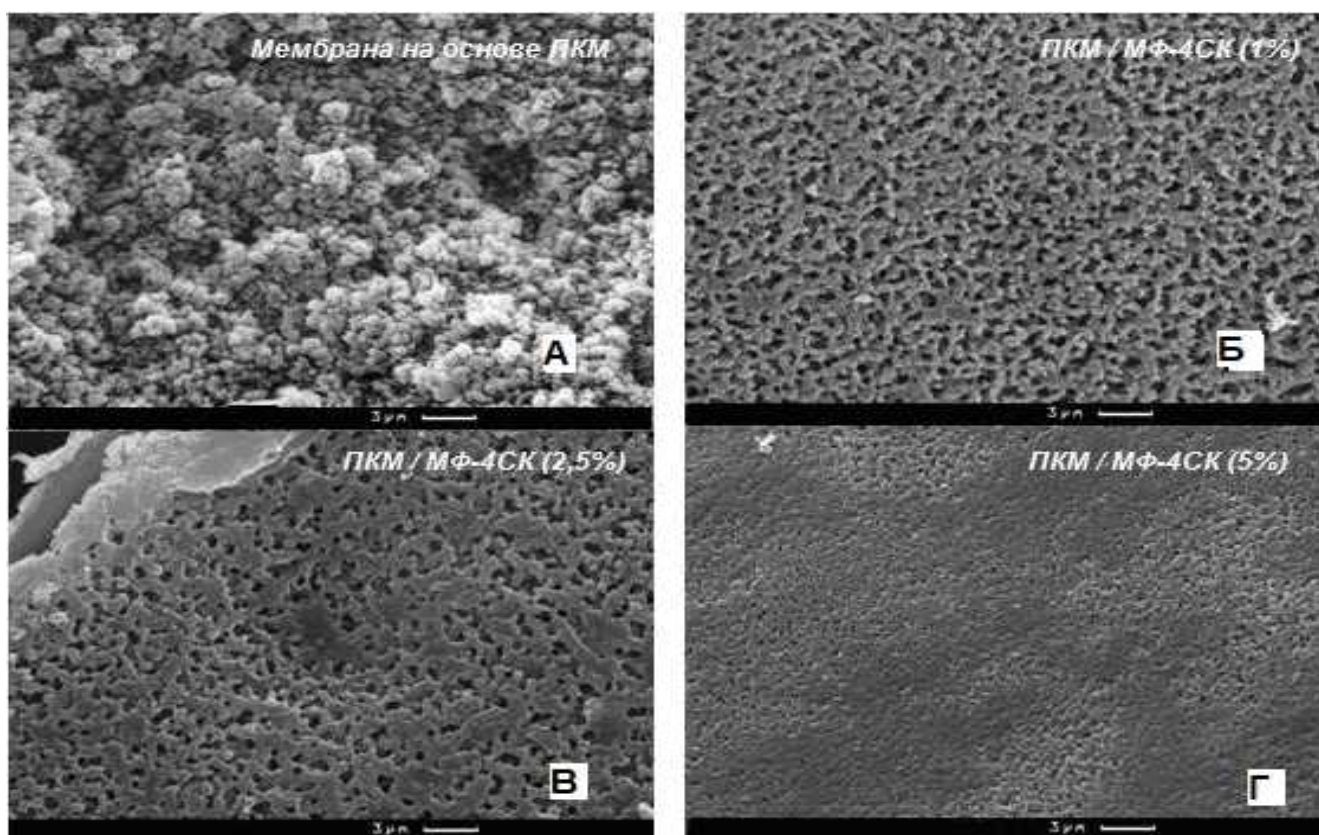


Рис.5. Микрофотографии поверхности исходных мембран ПКМ (А) и мембран ПКМ/МФ-4СК (концентрация покрывающего раствора: 1 мас.% (Б); 2.5 мас.% (В); 5 мас.% (Г)).

Из приведенных данных о диффузионной проницаемости исходных и модифицированных мембран можно сделать заключение о том, что по сравнению с исходными мембранами на основе ПКМ полученные гетерогенные мембраны ПКМ/МФ-4СК характеризуются значительно меньшей диффузионной проницаемостью, которая понижается с ростом концентрации модифицирующего раствора сульфокатионита (табл.7). Следует отметить, что диффузионная проницаемость исходных мембран на основе ПКМ практически не зависит от радиуса катиона щелочного металла, участвующего в транспорте, что, вероятнее всего, обусловлено тем, что исходная мембрана обладает макропоровой структурой ($d_{\text{ср.}} \sim 300$ нм) и, как следствие, большим объемом внутрипорового раствора, а также, тем, что в исходной мембране отсутствуют ионогенные группы.

Таблица 7

Диффузионная проницаемость ($\text{см}^2/\text{с}$) мембран ПКМ/МФ-4СК

Исходные растворы в ячейке		Мембраны		
		ПКМ / МФ-4СК (1%)	ПКМ / МФ-4СК (2.5%)	ПКМ / МФ-4СК (5%)
0.1M HCl	H ₂ O	$(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M LiCl	H ₂ O	$(9.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M NaCl	H ₂ O	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M KCl	H ₂ O	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M RbCl	H ₂ O	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
0.1M CsCl	H ₂ O	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$

Модификация мембран на основе ПКМ методом внедрения в поровую структуру сульфокатионита МФ-4СК приводит к понижению коэффициентов взаимной диффузии H^+/Me^+ за счёт уменьшения свободного объёма пор мембраны. На основании полученных данных при сравнении величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии для полученных гетерогенных мембран ПКМ/МФ-4СК можно сделать вывод, о том, что в результате модификации поровой структуры сульфокатионитом мембрана становится значительно более селективной по отношению к транспорту катионов (табл.7, 8).

Таблица 8

**Значения коэффициентов взаимной диффузии H^+/Me^+ (cm^2/c)
в мембранах ПКМ/МФ-4СК.**

Исходные растворы в ячейке		Мембраны		
		ПКМ / МФ-4СК 1%	ПКМ / МФ-4СК 2.5%	ПКМ / МФ-4СК 5%
0.1M HCl	0.1M LiCl	$(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(7.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
0.1M HCl	0.1M NaCl	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(6.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
0.1M HCl	0.1M KCl	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(9.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl	0.1M RbCl	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(9.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
0.1M HCl	0.1M CsCl	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(4.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(9.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$

Значения ионной проводимости для полученных гетерогенных мембран ПКМ/МФ-4СК в контакте с водой (рис.6, Б) существенно, на $1 \div 1.5$ порядка выше, по сравнению с аналогичными показателями для тех же мембран в воздушно-сухом состоянии (рис.6, А). Для мембран на основе ПКМ в случае модификации раствором МФ-4СК с концентрацией 5 мас.% значения ионной проводимости в контакте с водой становятся сопоставимы с аналогичными величинами для МФ-4СК (рис.6, Б) вследствие того, что при возрастании концентрации внедрённого сульфокатионита увеличивается степень гидратации полученных гетерогенных мембран, что существенно облегчает процессы ионного транспорта. Таким образом, за счет модификации поровой структуры тонким слоем сульфокатионита возможно существенно улучшить ионную проводимость полученной гетерогенной мембраны в целом. Энергия активации ионной проводимости при увеличении количества внедрённого сульфокатионита понижается для мембран ПКМ/МФ-4СК, находящихся в воздушно-сухом состоянии и в контакте с водой (табл.9).

У некоторых образцов полученных гетерогенных мембран ПКМ/МФ-4СК после нескольких циклов исследования диффузионной проницаемости происходило ослабление адгезии, нарушение целостности и отслаивание краёв модифицирующего покрытия вследствие разности коэффициентов гидратации и химической природы слоя сульфокатионита МФ-4СК и мембраны ПКМ. Поэтому, в качестве модифицирующего сульфокатионита был также опробован СПК. Данный подход устранил недостатки модифицирующего слоя на основе МФ-4СК, так как ПКМ является прекурсором СПК. Следует также отметить, что

полученные гетерогенные мембраны ПКМ/СПК отличаются ионной проводимостью и значениями диффузионной проницаемости, сопоставимыми с аналогичными показателями для мембран МФ-4СК.

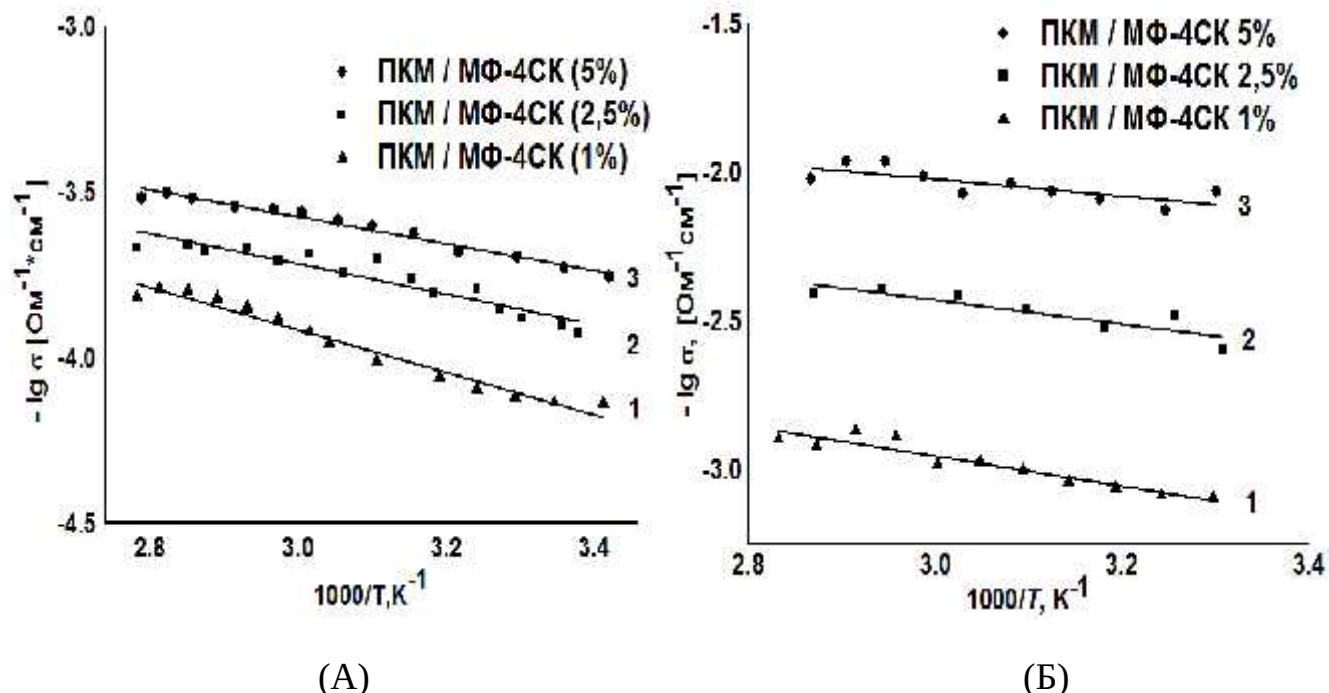


Рис.6. Температурная зависимость ионной проводимости мембран ПКМ/МФ-4СК, концентрация покрывающего раствора: 1 мас.% (1); 2.5 мас.% (2); 5 мас.% (3) в воздушно-сухом состоянии (А) и в контакте с водой (Б).

Таблица 9

Энергии активации ионной проводимости для мембран ПКМ / МФ-4СК

Мембрана	Энергия активации, кДж/моль	
	В контакте с воздухом	В контакте с водой
ПКМ / МФ-4СК 1%	11.2±0.8	9.6±0.6
ПКМ / МФ-4СК 2.5%	8.7±0.9	7.6±0.9
ПКМ / МФ-4СК 5%	7.7±0.4	5.4±0.8

4. Выводы

1. Получены гетерогенные мембранные материалы на основе мембран ПКМ модифицированные сульфокатионитом МФ-4СК.
2. Показано, что модификация мембраны ПКМ с помощью МФ-4СК при увеличении концентрации раствора сульфокатионита до 5 мас.% приводит к росту её влагосодержания, понижает диффузионную проницаемость и позволяет на 1.5 порядка увеличить ионную проводимость полученных гетерогенных мембран. При использовании модифицирующего раствора сульфокатионита концентрации 6 мас.% и более транспортные свойства получаемых мембран ухудшаются.

3. Разработан способ получения СПК и изготовления гомогенных сульфокатионитовых мембран на его основе.
4. Установлено, что для получения гомогенных сульфокатионитовых мембран целесообразно отбирать СПК со степенью сульфирования, лежащей в интервале 30÷70 %. Полученные мембраны на основе СПК обладают одной из наибольших среди ионообменных мембран сорбционной обменной ёмкостью, достигающей 6.5 мг-экв/г. Изучено влияние условий и времени сульфирования на физико-химические свойства, а также ионную проводимость и влагосодержание полученных мембран, достигающее 60 мас.% для образцов с высокой степенью сульфирования.
5. Мембранные материалы на основе СПК, полученные в ходе диссертационной работы обладают ионной проводимостью, достигающей $0.05 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что сопоставимо с ионной проводимостью мембран МФ-4СК. В то же время, величины энергии активации транспортных процессов для мембран на основе СПК, по сравнению с мембранами МФ-4СК, существенно ниже.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

1. Новые мембраны на основе полимера пространственно-глобулярной структуры / С.С. Новиков, С.Е. Белова, Г.С. Жданов, А.Ю. Сандеров, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т.2. – №4. – С.4-6.
2. Использование микрофльтрационных мембран для подготовки воды на предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли / С.С. Новиков, С.Е. Белова, А.Ю. Сандеров, А.Б. Ярославцев. // Нефтяное хозяйство. – 2013. – №1. – С.108-111.
3. Синтез, ионообменные и транспортные свойства мембран на основе сульфополикарбонатметакрилата / С.С. Новиков, С.Е. Новикова, А.Ю. Сандеров, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – Т.3. – №3. – С. – 163-168.
4. Novikov, S.S. New filter materials based on spatial structure of globular polymer PCM and ion-exchange MF-4SC membrane / S.S. Novikov, A.Yu. Sanderov, A.B.Yaroslavlsev // Book of abstracts of International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. – Krasnodar, 2011. – P.140-141.
5. Ion-exchange and transport properties of membranes based on sulphonated polycarbonatemethacrylate. / S.S. Novikov, S.E. Novikova, A.Yu. Sanderov, A.B.Yaroslavlsev. // Book of abstracts of International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”. – Krasnodar, 2013. – P.124.
6. Патент RU2480947 РФ. Способ получения полимера с пространственно-сшитой структурой. International Classification C08F 8/36; C08F 28/02; C08G 75/24. / Заявитель и патентообладатель С.Г. Жданов, С.С. Новиков, А.Ю. Сандер. Заявл. 17.09.2011. Опубл. 27.12.2012. — RU2480947. — 15С.