

На правах рукописи



Акберова Эльмара Маликовна

**СТРУКТУРНО-ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Васильева Вера Ивановна

Официальные оппоненты:

Шельдешов Николай Викторович, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, профессор

Кардаш Марина Михайловна, доктор технических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», кафедра химической технологии, профессор

Ведущая организация:

Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова (НИФХИ им. Л. Я. Карпова)

Защита состоится 4 июня 2015 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан 10 апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время интенсификация электродиализных методов очистки и разделения растворов связана с необходимостью работы при повышенных температурах (высокоинтенсивный и высокотемпературный варианты электродиализа). В работах Гребня В.П., Гребенюка В.Д., Журова Н.Н., Смагина В.Ю., Урусова К.Х., Шапошника В.А., Hwang G.-J., Kneifel K., Narebska A., Onuki K., Wodzki R. и др. показано, что изменение температуры даже на несколько градусов может значительно изменить характеристики переноса в растворе, на границе мембрана-раствор и в фазе самой мембраны. Отрицательные стороны температурной интенсификации электромембранных процессов связаны с дополнительным расходом энергии и потенциальной возможностью термодеструкции ионообменных материалов. Кроме того, при интенсивных токовых режимах вследствие диссипации электрической энергии выделяется джоулево тепло, а вблизи межфазных границ происходят значительные изменения рН раствора в результате гетеролитической реакции диссоциации молекул воды.

Основные кинетические закономерности изменения свойств ионообменников вследствие термохимического воздействия, описанные в известных работах по термоустойчивости ионообменных смол Тулупова П.Е., Полянского Н.Г., Салдадзе К.М., Котовой Д.Л. и др., могут быть в значительной степени применены и для ионообменных мембран на их основе. Однако процессы термической и химической деструкции ионообменных мембран имеют свои особенности. В частности, в работах Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Письменской Н.Д., Choi J.-H., Ghalloussi R., Moon S.-H. показано, что главное значение приобретают процессы деструкции поверхностного слоя мембран, поскольку химический состав и морфология поверхности во многом определяют их селективность и скорость реакции диссоциации молекул воды, протекающей по каталитическому механизму с участием ионогенных групп мембран, состав которых может существенно меняться в условиях высокоинтенсивного электродиализа. В связи с этим для моделирования процессов переноса массы и заряда в электродиализных системах при повышенных температурах необходима информация о реорганизации структуры и соответствующих изменениях физико-химических и транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран после длительного температурного воздействия.

Представленные в диссертации исследования поддержаны грантом РФФИ №15-08-05031 (2015-2018), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112.

Цель работы: выявление структурно-обусловленных эффектов термохимического воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Сравнительный анализ структурных, транспортных и физико-химических характеристик промышленных и опытных образцов гетерогенных ионооб-

менных мембран после температурного воздействия в различных водных средах.

2. Оценка влияния термохимической модификации на механизм протекания тока через гетерогенные ионообменные мембраны в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости на основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности.

3. Выявление транспортно-структурных характеристик и температурных режимов электромембранных систем, определяющих условия возникновения и размеры области электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор, методами вольтамперометрии и лазерной интерферометрии.

Научная новизна.

Установлены основные структурно-обусловленные эффекты длительного воздействия повышенных температур на гетерогенные ионообменные мембраны в различных водных средах. Экспериментально доказано, что значительное увеличение электропроводности и диффузионной проницаемости на фоне потери обменной емкости и роста влагосодержания происходит вследствие необратимых изменений микроструктуры мембран, связанных с частичной деструкцией ионопроводящего полимера, инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона).

Микроскопическими методами анализа с использованием оригинальных авторских программ установлены наиболее значимые изменения структуры в результате температурного воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны: увеличение макропористости; рост доли и линейных размеров ионообменных участков; увеличение доли проводящей фазы (ионообменный материал плюс пространство между частицами ионообменной смолы и полиэтилена); развитие микрорельефа и увеличение фактора шероховатости поверхности; более значительные изменения микроструктуры поверхности по сравнению с объемом набухших образцов мембран.

На основе рассчитанных в рамках объединенной модели проводимости транспортно-структурных параметров установлено, что термохимическая модификация приводит к изменению механизма протекания тока в мембране вследствие реорганизации структуры транспортных каналов. Независимо от природы и температуры среды воздействия с увеличением объемной доли раствора в мембране возрастает доля параллельного соединения проводящих фаз из-за появления в структуре мембраны канала прохождения электрического тока только по раствору.

Методом лазерной интерферометрии получены прямые доказательства более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембранами разных типов после термохимической обработки вследствие уменьшения электрической и увеличения геометрической неоднородности их поверхности. Установлено, что уменьшение вклада процесса дегградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствует возникновению и развитию электроконвек-

тивной нестабильности на межфазной границе при интенсивных токовых режимах.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований дают дополнительную информацию о связи структуры и транспортных свойств ионообменных материалов, а также о методах воздействия на структуру, что необходимо для разработки новых принципов синтеза и модификации мембран, совершенствования процесса электродиализа при высокоинтенсивных токовых режимах.

Результаты работы по выявлению транспортно-структурных характеристик электромембранных систем, определяющих условия возникновения и размеры области электроконвективной нестабильности на границе мембрана-раствор, использованы при разработке электромембранных технологий получения деионизованной воды в Инновационном предприятии «Мембранная технология» (г. Краснодар).

Положения, выносимые на защиту:

1. Частичная деструкция ионопроводящих и инертных полимеров в ходе термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран приводит к изменению их микроструктуры, определяющей физико-химические и электротранспортные характеристики.
2. Структурные изменения в гетерогенных ионообменных мембранах после термохимического воздействия вызывают значительный рост доли тока, переносимого только по раствору.
3. Увеличение доли проводящей фазы на поверхности гетерогенных мембран разных типов после термохимической обработки, а также снижение вклада деградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствуют возникновению и развитию электроконвективной нестабильности при интенсивных токовых режимах.

Личный вклад автора. Автором получены экспериментальные данные, совместно с научным руководителем проведен анализ и обоснование полученных результатов, даны формулировки выводов и положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях: Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Туапсе, 2014 г.); Всероссийская научная конференция «Мембраны-2013» (Владимир, 2013); Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2014); Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2013); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2012).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, 1 патент на

полезную модель, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ и 5 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, изложена на 208 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 90 рисунков и библиографический список, содержащий 228 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены защищаемые положения, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации, основных публикациях.

Первая глава посвящена обзору литературы по изучению процессов переноса в электрохимических системах при повышенных температурах и влиянию температуры и агрессивных сред на физико-химические, транспортные и селективные свойства ионообменных материалов. Рассмотрены основные причины деградации ионообменных материалов, проанализированы традиционные критерии термостойкости. Освещено современное состояние вопроса о влиянии термохимического воздействия на электрохимические свойства и структуру ионообменных мембран. На основе анализа литературы проведено обоснование выбора целей, задач, объектов и методов исследования.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» представлены объекты исследования: выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны (ООО "Щекиноазот", Россия) – катионообменная МК-40, содержащая сильнокислотный ионообменник КУ-2, и анионообменные МА-40 и МА-41, на основе полифункционального анионообменника смешанной основности ЭДЭ-10П и сильноосновного анионита АВ-17, соответственно; экспериментальный образец поверхностно модифицированной мембраны МА-41М, изготовленный по оригинальной технологии¹. Также в работе использовались гетерогенные анионообменные Ralex АМН-Рес и катионообменные Ralex СМН-Рес мембраны (MEGA a.s., Чешская Республика), характеризующиеся аналогичными мембранам МА-41 и МК-40 ионогенными группами, но большей степенью дисперсности ионообменника. Кроме того, исследовалась экспериментальная сильноосновная мембрана МА-41П на основе слабосшитого анионообменника АВ-17. Используемые мембраны подвергали химическому кондиционированию последовательной обработкой растворами кислот и щелочей. Затем образцы мембран термостатировали различное время при температурах от 20 до 100°С в дистиллированной воде, а также при 100°С в растворах 5.0 М гидроксида натрия или 2.5 М серной кислоты в течение 50 ч. Предподготовка мембран моделировала условия их

¹ Заявка на патент 2013133028 РФ от 16.07.2013 / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит

эксплуатации при интенсивных токовых режимах и в процессе высокотемпературного электродиализа.

Описаны методы исследования физико-химических и транспортных свойств исследуемых мембран. Полную статическую обменную емкость мембран находили методом кислотно-основного титрования, влагосодержание определяли методом воздушно-тепловой сушки, удельную влагоемкость n_m выражали как число молей воды на одну ионогенную группу. Определение обменной емкости мембран со смешанными функциями проводили методом смещения равновесия. Для измерения удельной электропроводности был применен контактно-разностный метод. Диффузионные свойства мембран определяли методом оценки количества электролита, перенесенного через исследуемую мембрану в воду. Числа переноса противоионов в мембране определяли потенциометрическим методом.

Для оценки транспортно-структурных параметров, которые используются для характеристики ионообменных мембран, был применен развитый в работах Н.П. Гнусина модельный подход, согласно которому ток через набухшую ионообменную мембрану протекает по трем каналам: последовательно через гель и раствор, только через гель и только через раствор. Количественно доли тока, протекающего по гелю, межгелевому раствору и смешанному каналу гель-раствор, характеризуются набором геометрических параметров b , c и a , соответственно; ($a + b + c = 1$). Доли раствора и геля в смешанном канале проводимости характеризуются параметрами d и e , соответственно; ($d + e = 1$). В рамках данной модели электропроводность мембраны может быть представлена в безразмерном виде:

$$K_m = \frac{aK_d}{e+dK_d} + bK_d + c, \quad (1) \quad K_m = [f_1 K_d^\alpha + f_2]^{1/\alpha}, \quad (2)$$

где $K_m = \kappa_m / \kappa$ и $K_d = \kappa_{iso} / \kappa$; κ_m , κ_{iso} , κ – удельные электропроводности мембраны, гелевой фазы и межгелевого раствора соответственно; f_1 и f_2 – объемные доли гелевой и межгелевой фаз; α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз в материале по отношению к направлению тока. Метод расчета транспортно-структурных параметров основан на минимизации среднеквадратичного отклонения теоретических кривых, рассчитанных по модели, от экспериментальных точек относительной электропроводности мембраны.

Характеристику морфологии и химического состава мембран проводили с использованием растровой (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, энергодисперсионного анализа (ЭДА) и метода ИК спектроскопии. Применение микроскопа JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность и срез мембран в набухшем состоянии.

Для проведения экспериментов по визуализации развития электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор использовали метод лазерной интерферометрии с применением гелий-неонового лазера ЛГН-503

($\lambda=632,8$ нм) и интерферометрической установки типа Маха-Цендера. Эксперименты были проведены в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации семисекционного электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Размер области конвективной неустойчивости d определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер. Для одновременной регистрации вольтамперной характеристики (ВАХ) в смежных секциях, разделенных исследуемой мембраной, устанавливались два хлоридсеребряных зонда, расположенных на расстоянии 1 мм от ее поверхности. Температура в растворе на межфазной границе измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар.

В третьей главе «Физико-химические свойства и структура ионообменных мембран после термохимического воздействия» представлены результаты анализа влияния структурных изменений в результате термохимического воздействия в различных водных средах на физико-химические свойства гетерогенных ионообменных мембран.

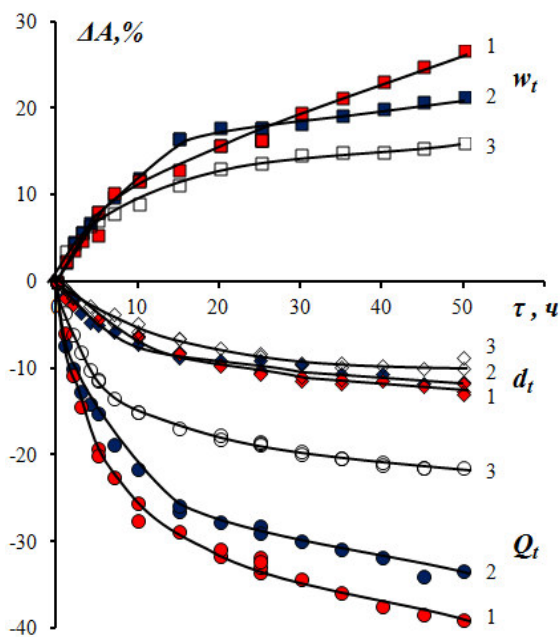
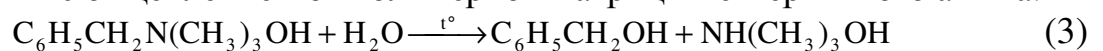


Рис. 1. Кинетические кривые относительных изменений характеристик мембран МА-41(1), МА-40 (2) и МК-40 (3) в процессе термообработки в воде при 100 °С: Q – полная обменная емкость, W – влагосодержание, d – плотность. Относительные изменения $\Delta A\%$ рассчитаны по формуле: $\Delta A, \% = 100(A_\tau - A_0)/A_0$.

На рис. 1 представлены кинетические кривые относительных изменений физико-химических характеристик гетерогенных ионообменных мембран в процессе температурного воздействия. Для промышленно выпускаемых ионообменных мембран

выявлено уменьшение полной обменной емкости и плотности, но увеличение влагосодержания. Минимальная термостабильность фиксированных групп установлена для сильноосновной мембраны МА-41. Согласно современным представлениям, потери обменной емкости сильноосновных анионообменных мембран обусловлены протеканием процесса гидролитического расщепления четвертичных аминогрупп. При нагревании в воде происходят реакции дезаминирования с отщеплением от полимерной матрицы четвертичного амина:



и деградации с образованием третичных аминогрупп



которые затем могут трансформироваться во вторичные аминогруппы.

Установленное увеличение емкости по слабоосновным группам Q_H подтверждается сравнительно быстрым понижением емкости по сильноосновным группам Q_C по сравнению с изменением полной обменной емкости Q_O (рис. 2).

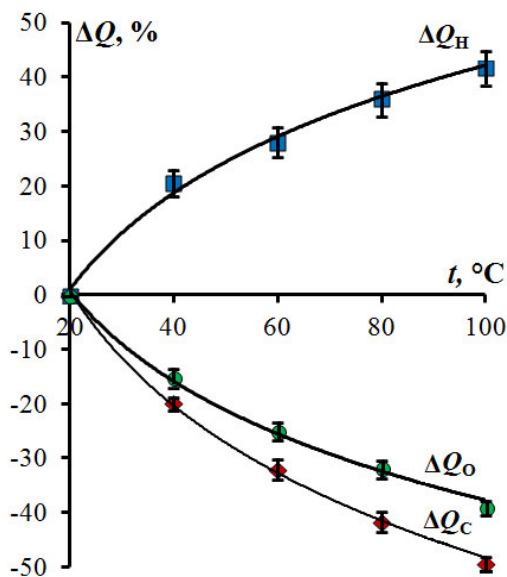


Рис. 2. Зависимость относительных потерь обменной емкости по сильно- (Q_C), слабоосновным (Q_H) группам и полной обменной емкости (Q_O) мембраны МА-41 в ОН-форме от температуры нагрева в воде; $\Delta Q, \% = 100(Q_T - Q_{20^\circ})/Q_{20^\circ}$.

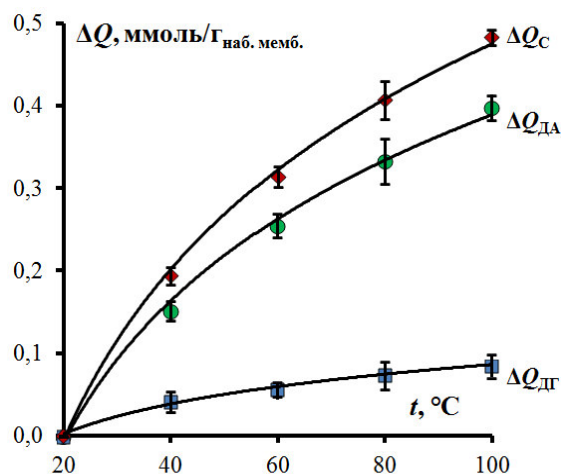


Рис. 3. Потери емкости по сильноосновным группам ΔQ_C в процессах деградации и дезаминирования: $\Delta Q_{ДА}$ — потеря емкости на дезаминирование, равная абсолютной величине разности между потерями емкости по сильноосновным группам и приращением по слабоосновным; $\Delta Q_{ДГ}$ — потеря емкости на деградацию, рассчитанная по количеству появившихся слабоосновных групп.

Уменьшение вклада процесса деградации при деструкции сильноосновных мембран имеет важное значение в практическом плане, так как образование каталитически активных в реакции диссоциации молекул воды слабоосновных аминогрупп вызывает снижение интенсивности электроконвекции и массопереноса в условиях высокоинтенсивного электродиализа. Возможности управления термостойкостью и соотношением процессов дезаминирования и деградации определяются такими параметрами, как природа и строение полимерной матрицы, тип функциональных групп ионообменника.

Сравнительный анализ потери емкости по сильноосновным группам в процессах дезаминирования и деградации (рис. 3) показал, что относительный вклад процесса деградации в разрушение четвертичных аминогрупп мембраны МА-41 незначительно изменяется с ростом температуры и его величина составляет $19 \pm 2\%$. Для мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника установлено уменьшение потерь полной обменной емкости (рис. 4) и вклада процесса деградации в потери емкости по сильноосновным группам в полтора раза по сравнению с более сшитой мембраной МА-41. Уменьшение степени сшивки матрицы сильноосновной мембраны приводит к возрастанию влагосодержания и усилению защитного действия гидратной оболочки активных групп с ростом удельной влагоемкости от

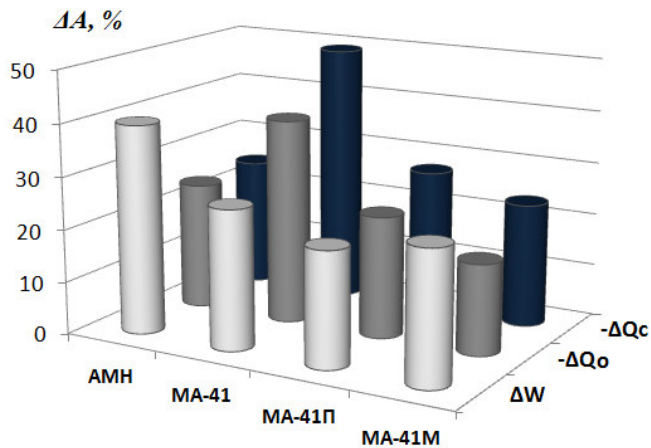


Рис. 4. Относительные изменения полной обменной емкости Q_0 , емкости по сильноосновным группам Q_c и влагосодержания W сильноосновных мембран после термообработки в воде при 100°C (50ч).

сравнению с исходной мембраной, снизить вклад процесса деградации в деструкцию фиксированных групп до 9%.

В четвертой главе «Структурная организация гетерогенных ионообменных мембран и механизм прохождения тока после термохимической модификации» проведена оценка влияния термообработки и условий реального электродиализа на структуру гетерогенных ионообменных мембран и механизм прохождения тока в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости.

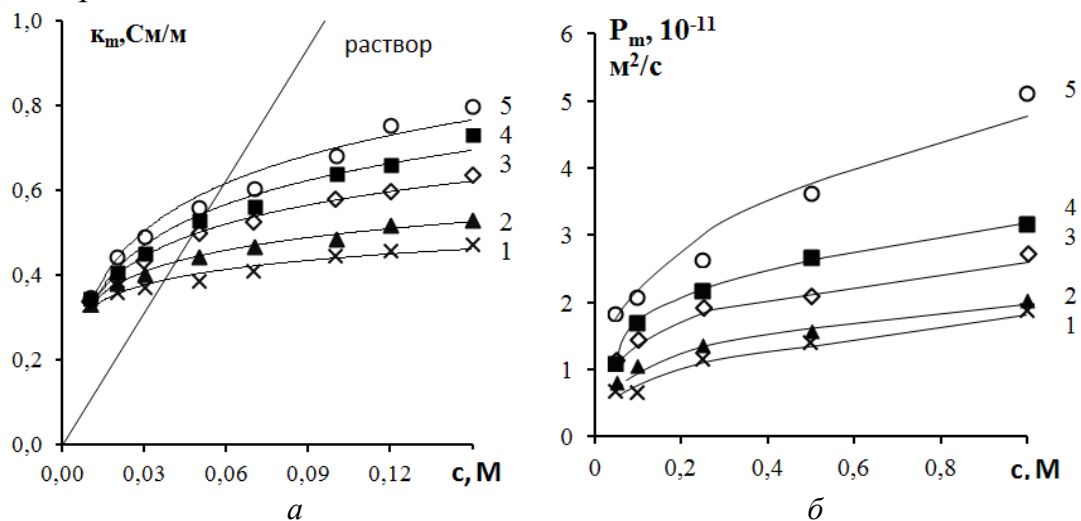


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и диффузионной проницаемости (б) мембраны МК-40 в растворах NaCl после кондиционирования (1) и нагревания в воде при температурах 40°C (2), 60°C (3), 80°C (4) и 100°C (5) в течение 50 ч.

Изменение электропроводности мембран после термохимической модификации может происходить вследствие двух факторов: за счет изменения обменной емкости мембран из-за трансформации состава функциональных групп и за счет изменения структуры. Основной причиной значительного увеличения электропроводности (рис. 5) на фоне частичной потери обменной емкости, роста влагосодержания и диффузионной проницаемости мембран

16,5 (МА-41) до 20,4 (МА-41П) моль H_2O /моль функциональных групп. Замена в поверхностном слое сильноосновной мембраны МА-41 нестабильных четвертичных аминогрупп на бидентатно связанные с матрицей сильноосновные аммониевые основания позволило в условиях длительного температурного воздействия значительно повысить стабильность физико-химических характеристик, уменьшить потери полной обменной емкости в два раза по

являются изменения микроструктуры их поверхности и объема после термообработки.

Результаты количественной оценки влияния термохимического модифицирования на структурную организацию гетерогенных мембран и механизм прохождения тока в рамках объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Значения модельных параметров, отражающих каналы проводимости различного типа (a , b , c , d , e), объемную долю межгелевой фазы (f_2), ориентацию фаз (α) по отношению к направлению тока, электропроводность гелевой фазы (κ_{iso}) в мембране МК-40 после нагревания в воде (50 ч).

Температура, °С	a	b	c	d	e	f_2	α	κ_{iso} , См/м
20	0.262	0.738	4×10^{-5}	0.342	0.658	0.09	0.31	0.38
40	0.413	0.574	0.013	0.429	0.571	0.19	0.38	0.43
80	0.416	0.483	0.100	0.503	0.497	0.31	0.51	0.52
100	0.382	0.532	0.086	0.507	0.493	0.28	0.52	0.56

Особенностью исходных кондиционированных образцов мембран (20°C) является практически полное отсутствие канала проводимости по раствору (параметр c), а основная доля тока переносится по гелевым участкам (канал b). Термообработка приводит к существенным изменениям по сравнению с исходной мембраной: установлено формирование в структуре полимера сквозного канала c , заполненного равновесным раствором, и одновременное уменьшение вклада гелевых участков. Увеличивается и доля проводимости по раствору в смешанном канале (параметр d). Такая реорганизация проводящих путей связана с перестройкой мембранной структуры, проявляющейся в изменении соотношения проводящих фаз (параметр f_2) и их пространственной ориентации по отношению к направлению потоков массы и заряда (параметр α). Значительное увеличение содержания воды усиливает транспорт противоионов и коионов в гелевой фазе мембран и объясняет рост величины параметра κ_{iso} в 1,5-2,0 раза при температуре воздействия в воде 100°C. Следует отметить различное влияние кислотности водной среды при термообработке на перенос противоионов по каналу раствора. Если после нагревания в растворе щелочи доля тока, переносимого по каналу геля, в два раза больше, чем по каналу раствора, то после термообработки в растворе кислоты величины модельных параметров b и c становятся почти равными. Параметр f_2 , характеризующий степень неоднородности ионообменника, возрастает после нагревания мембраны МК-40 при 100°C в щелочной среде в четыре раза (рис. 6). Эффект усиливается при термообработке в растворе H_2SO_4 : установлено увеличение объемной доли межгелевых промежутков в фазе мембраны более чем в пять раз и увеличение параметра α в три раза.

Информация о реорганизации каналов проводимости в мембране, полученная на основе анализа модельных параметров, согласуется с результатами

изучения диффузионной проницаемости. Изменения микроструктуры мембраны, связанные с образованием сквозных пор (канал c), приводят к увеличению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (рис.7).

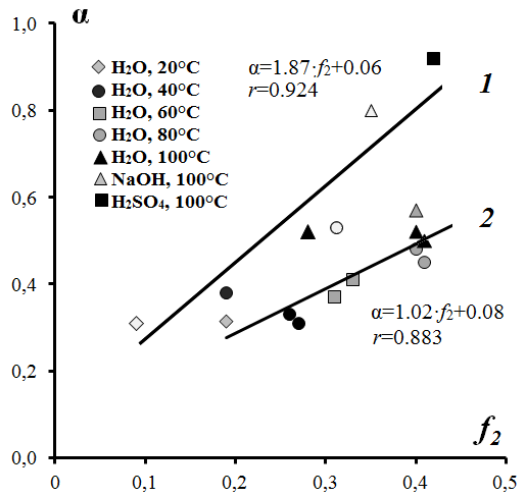


Рис. 6. Корреляция между структурными параметрами для катионообменной мембраны МК-40 (1) и анионообменных мембран МА-40 и МА-41 (2) после кондиционирования и термохимической обработки.

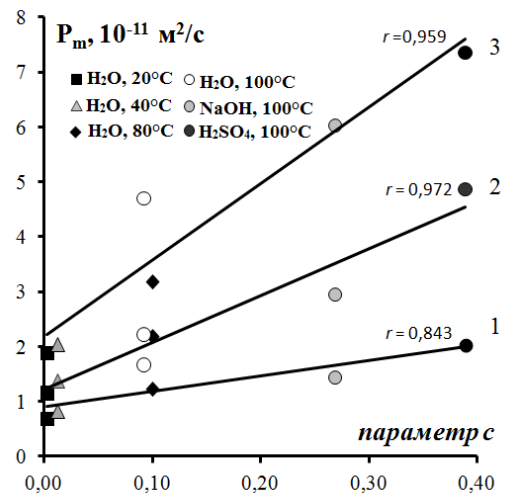


Рис. 7. Взаимосвязь интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и параметра «с» мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия концентраций 0.05 М (1), 0.25 М (2) и 1.00М (3) после кондиционирования и термохимической обработки.

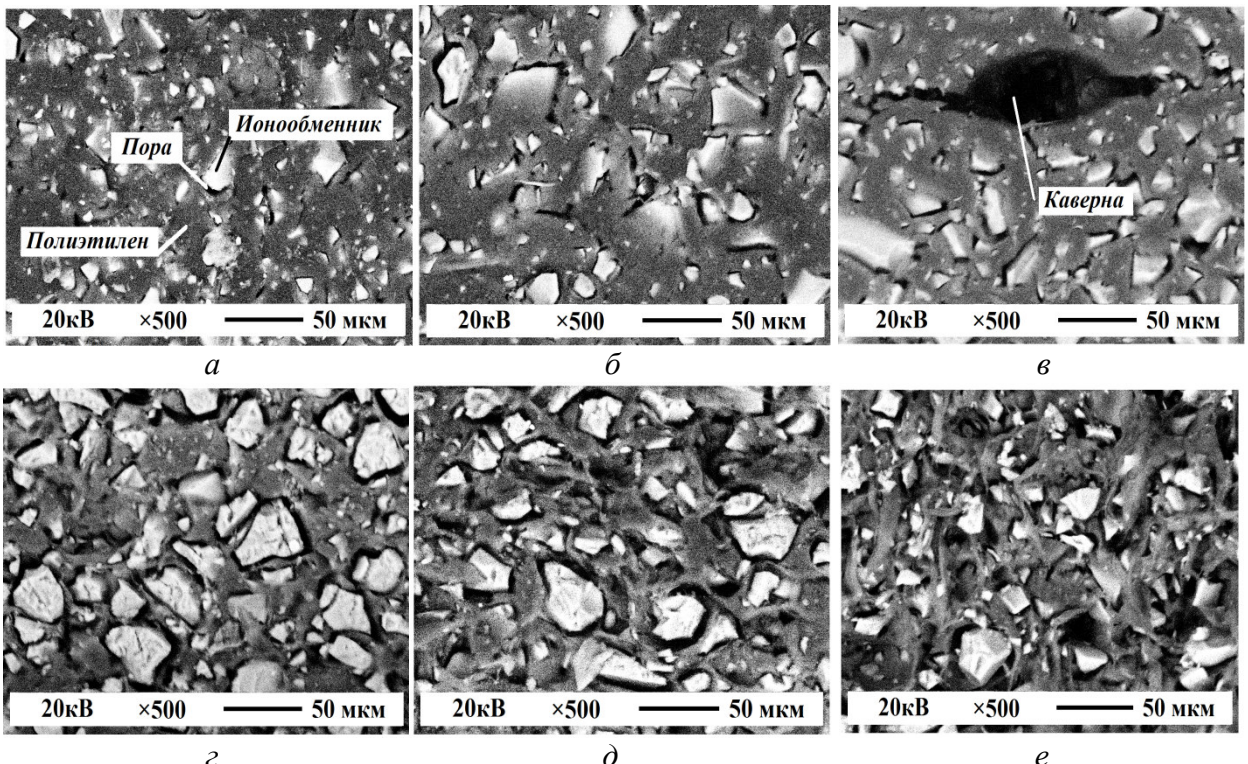


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности (а, б, в) и поперечного сечения (з, д, е) набухших образцов мембраны МК-40: кондиционированный образец (а, з), после нагревания в воде (б, д) и растворе серной кислоты (в, е) при температуре 100 °С в течение 50 ч.

Результаты независимых исследований методом электронной микроскопии (рис. 8) подтверждают корреляцию между проводящими свойствами и

структурными изменениями в мембранах после термохимического воздействия и находятся в соответствии с изменением модельных параметров. На поверхности и в объеме набухших образцов мембран установлено изменение пористости (рис. 9), а также доли и размеров (рис. 10) ионообменных участков.

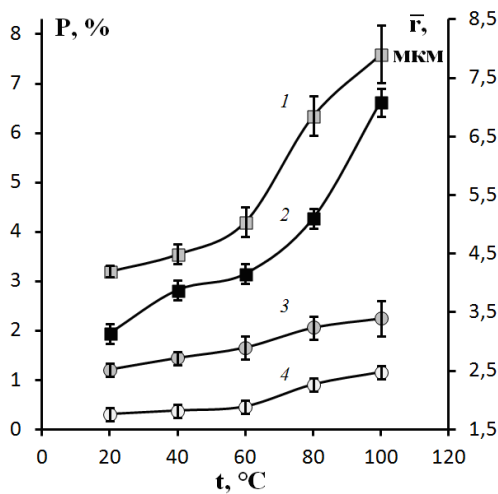


Рис. 9. Изменение доли P (1, 2) и средне-взвешенного радиуса \bar{r} (3, 4) макропор на поверхности мембран МА-41(1,3) и МК-40 (2,4) в набухшем состоянии после нагревания в воде при различных температурах в течение 50 ч.

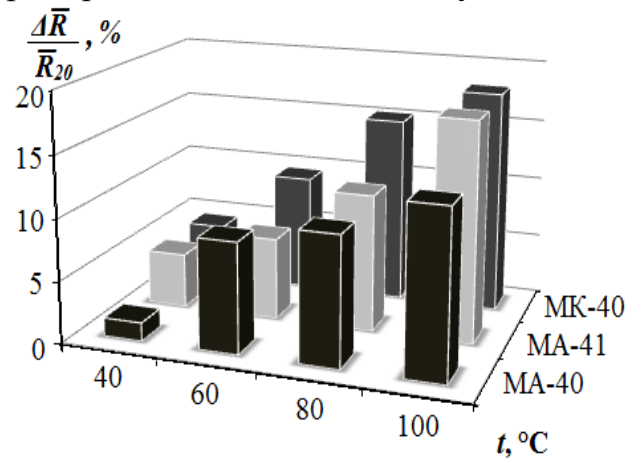


Рис. 10. Относительные изменения средневзвешенных радиусов ионообменных участков на поверхности гетерогенных мембран в набухшем состоянии при различных температурах нагревания в воде (50 ч).

Увеличение общей пористости и средневзвешенного размера пор может происходить, во-первых, за счет известного эффекта «декапсулирования» частиц ионообменника в результате изменения их объема из-за нагревания; во-вторых, вследствие гидролитического окисления полиэтилена, обнаруженного для полиэтилена низкого давления в работе². В кислой среде для мембран с армирующим материалом капрон на поверхности и в объеме визуализирована деструкция армирующего волокна вплоть до его полного растворения (рис. 8г). В результате заполнения образовавшихся каверн водой удельная влагоемкость n_m мембран после кипячения в растворе H_2SO_4 увеличилась в 2,0-2,5 раза по сравнению с кондиционированными образцами. Существенное увеличение доли гидрофильных неселективных пор и дефектов структуры, которые служат для коионов каналами переноса, приводит к заметному снижению селективных свойств мембраны. Потенциометрические числа переноса противоионов после термообработки мембран в растворе H_2SO_4 уменьшились на 14-17%.

Рост доли (табл. 2) и линейных размеров ионообменных участков (рис. 10) на поверхности мембран в набухшем состоянии свидетельствует о термохимической деструкции ионообменника, приводящей к уменьшению степени сшивки его полимерной матрицы. Расширение пор и микротрещин, а также изменение формы и геометрии зерен ионообменника после темпера-

² Henry J. L., Garton A. // American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry. – 1989. – Vol. 30, No 1. – P. 183-184.

турного воздействия вызывают возрастание геометрической неоднородности (микрорельефа) поверхности мембран.

Таблица 2.

*Микроструктура (пористость P , доли ионообменника S и проводящей фазы S_c) поверхности набухших мембран после термохимической обработки при 100°C (50 ч); * – до обработки.*

Среда термообработки	МК-40			МА-41		
	S , %	P , %	S_c , %	S , %	P , %	S_c , %
*	13.2 ± 0.9	1.9 ± 0.2	14.8 ± 0.9	13.1 ± 0.8	3.4 ± 0.1	16.3 ± 0.8
H_2O	15.5 ± 0.9	6.5 ± 0.3	20.8 ± 0.9	15.4 ± 0.9	7.6 ± 0.8	20.6 ± 0.8
NaOH	16.3 ± 0.9	6.6 ± 0.2	21.9 ± 0.9	15.7 ± 0.9	8.5 ± 0.8	21.2 ± 0.9
H_2SO_4	19.0 ± 0.8	10.4 ± 0.8	25.5 ± 0.8	16.3 ± 0.3	12.6 ± 0.9	24.2 ± 0.9

Максимум распределения высот на поверхности мембраны МК-40 сдвигается от 200-300 нм до 400-500 нм, средняя арифметическая шероховатость поверхности увеличивается более чем в полтора раза.

В пятой главе «Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в системах с ионообменными мембранами после температурного воздействия» представлены результаты исследований влияния изменения структуры (морфологии и шероховатости) и химического состава поверхности ионообменных мембран после температурного воздействия на их электрохимическое поведение при высокоинтенсивных токовых режимах.

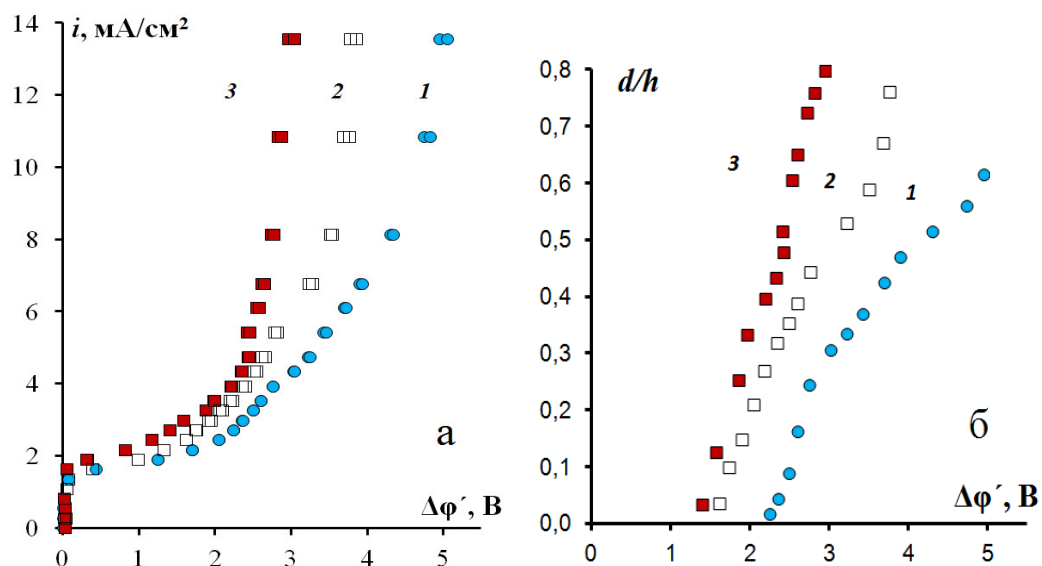


Рис. 11. ВАХ (а) и нормированная на межмембранное расстояние h толщина области конвективной неустойчивости d (б) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40: $C_0(\text{NaCl})=2,0\cdot 10^{-2}\text{M}$, $V=1,3\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$, $h=2\cdot 10^{-3}\text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60° (2) и 100°C (3) в течение 50ч.

Увеличение после температурного воздействия доли проводящей поверхности мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды достаточно термостабильных фиксированных сульфог-

рупп приводит к росту предельного диффузионного тока и уменьшению величины скачка потенциала наступления нестабильного режима электроконвекции (рис. 11а).

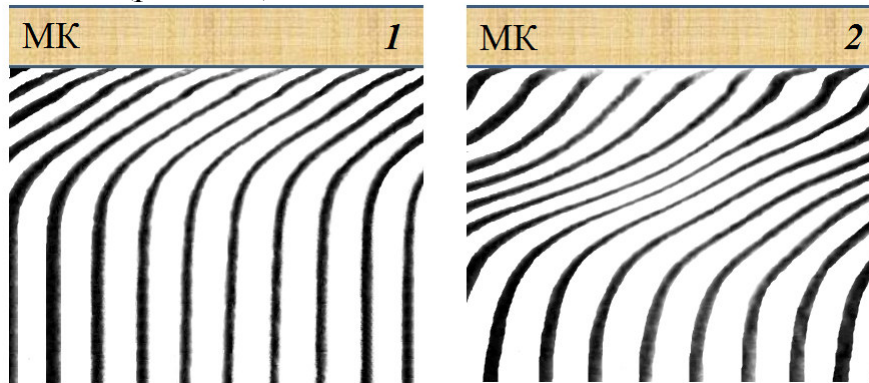


Рис. 12. Интерферограммы в растворе $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ на границе с катионообменной мембраной МК-40 при $\Delta\varphi' = 2,8 \text{В}$: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 100°C (2).

Интерферограммы (рис. 12) и результаты измерения характеризующей степень развития электроконвекции толщины области конвективной нестабильности (рис. 11б) являются прямым доказательством более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной, обладающей большей долей проводящей поверхности и более выраженным рельефом. Подтверждением усиления электроконвекции служит факт менее значительного джоулева разогрева раствора проходящим током на межфазной границе с сульфокатионообменной мембраной после термообработки.

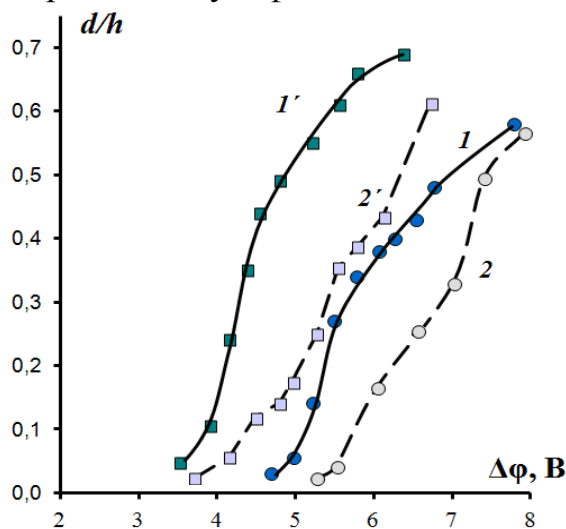


Рис. 13. Зависимость толщины области конвективной нестабильности в растворе на границе с мембранами МА-41 (1, 2) и МА-41П (1', 2') от скачка потенциала при устойчивой стратификации системы: $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{м/с}$, $h = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1, 1'), температурного воздействия в воде при 100°C в течение 50ч (2, 2').

С увеличением температуры воздействия длина плато предельного тока и сопротивление третьего участка ВАХ уменьшаются, а размеры области электроконвективной нестабильности растут. Однако данная закономерность не выполняется для сильноосновных анионообменных мембран из-за деструкции их фиксированных групп в условиях высокоинтенсивных токовых режимов (рис. 13). Если для кондиционированных образцов более интенсивная электроконвекция характерна для экспериментальной слабосшитой мембраны МА-41П с большей долей проводящей поверхности ($S_c = 27,6\%$) по сравнению с серийно выпускаемой мембраной МА-41 ($S_c = 16,3\%$), то после воздействия температуры, несмотря на увеличение доли проводящей поверх-

ности на 8% и 26% соответственно, размеры области электроконвективной неустойчивости для обеих мембран уменьшаются.

Согласно ряду³ каталитической активности ионогенных групп в гетеролитической реакции диссоциации молекул воды превращение бензилтриметиламмония в слабоосновные аминогруппы является причиной усиления генерации H^+ и OH^- -ионов у поверхности мембран, препятствующей развитию электроконвекции. Увеличение концентрации продуктов диссоциации молекул воды у поверхности сильноосновных мембран после термообработки подтверждено результатами измерения рН раствора в смежной камере концентрирования. С ростом вклада процесса дегградации в деструкцию фиксированных групп сильноосновных мембран установлено уменьшение толщины области электроконвективной неустойчивости и увеличение токов/потенциалов ее возникновения.

Выводы

1. Изменения физико-химических и транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран в результате длительного воздействия повышенных температур вызваны изменениями их микроструктуры вследствие частичной деструкции ионопроводящих и инертных (полиэтилен, капрон) полимеров. Наиболее существенным структурным эффектом является увеличение макропористости и доли проводящей фазы на поверхности мембран. Выявленные изменения микроструктуры объясняют причины увеличения электропроводности и влагосодержания мембран на фоне частичной потери ими обменной емкости.

2. Сравнительным анализом комплекса физико-химических, транспортных и структурных свойств сильноосновных мембран после термохимического модифицирования установлено, что понижение полной обменной емкости и относительный вклад реакции дегградации в потери емкости по сильноосновным группам падают с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы и увеличением влагоемкости мембран. Усиление связи фиксированных групп с матрицей ионообменника мембраны МА-41 путем поверхностного модифицирования позволяет значительно понизить как потери емкости по сильноосновным группам, так и долю образования слабоосновных аминогрупп в условиях длительного температурного воздействия.

3. На основании расчетов в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости транспортно-структурных параметров мембран до и после термохимической обработки установлено, что преобразование структуры транспортных каналов приводит к перераспределению долей электрического тока, в результате которого уменьшение вклада гелевых участков переноса сопровождается значительным ростом доли тока, переносимого только по раствору. Информация о реорганизации путей прохождения тока согласуется с данными

³ Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – С. 1403-1414.

независимых исследований диффузионной проницаемости и морфологии поверхности и среза мембран методом растровой электронной микроскопии.

4. Изменения структуры (морфологии и шероховатости) и химического состава поверхности мембран после температурного воздействия определяют условия возникновения и характерные размеры области электроконвективной неустойчивости, возникающей на границе мембрана – раствор при интенсивных токовых режимах. Установлено уменьшение токов/потенциалов возникновения и рост толщины области электроконвективной неустойчивости с увеличением микрорельефа и доли проводящей поверхности гетерогенных ионообменных мембран разных типов, а также с уменьшением образования каталитически активных в реакции диссоциации молекул воды фиксированных слабоосновных аминогрупп при термодеструкции сильноосновных анионообменных мембран.

5. Результаты изучения электрохимической активности мембран при длительной эксплуатации в процессе обессоливания природных вод выявили увеличение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, снижение значений потенциометрических чисел переноса и изменение модельных параметров проводимости, сопоставимые в некоторых случаях с термообработкой мембран в воде при 100 °С. При образовании минеральных осадков, локализованных не только на поверхности, но и в объеме мембран, объемная доля электронейтрального раствора в их структуре практически не изменяется по сравнению с кондиционированными образцами.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии / В. И. Васильева, **Э. М. Акберова**, В.А. Шапошник, М.Д. Малыхин // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 8. – С. 875–883.

2. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, Н.Д. Письменская, **Э.М. Акберова**, К.А. Небавская // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 8. – С.1114-1120.

3. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В.И. Васильева, Н.А. Кранина, М.Д. Малыхин, **Э.М. Акберова**, А.В. Жильцова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013. – № 2. – С. 51-61.

4. РЭМ-диагностика поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после температурного воздействия / В. И. Васильева, **Э. М. Акберова**, А. В. Жильцова, Е. И. Черных, Е. А. Сирота, Б. Л. Агапов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013. – № 9. – С. 27-34.

5. Систематические погрешности локально-распределительного анализа растворов методом одночастотной лазерной интерферометрии / В.И. Васильева, М.Д. Малыхин, А.В. Жильцова, **Э.М. Акберова** // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. – Т. 9. Вып. 5. – С. 703-713.

6. **Акберова Э.М.** Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия / **Э.М. Акберова**, М.Д. Малыхин // Сорбционные и хроматографические процессы, 2014. – Т. 14. Вып. 2. – С. 232-239.

7. **Акберова Э.М.** Влияние температуры раствора на вольтамперную характеристику сульфокатионообменной мембраны МК-40 // **Э.М. Акберова** // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014. – Т. 16, № 2. – С. 147-151.

8. Интерферометрическое устройство для проведения динамического локально-распределительного анализа в многокомпонентных прозрачных средах: Патент на полезную модель № 116221 / В.И. Васильева, М.Д. Малыхин, Ю.К. Маковеев, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев, А.В. Жильцова, **Э.М. Акберова**, С.А. Рогатнев ; ФГБОУ ВПО ВГУ . – № 2011152330/28, заявл. 21.12.2011; опубл.20.05.2012 Бюл. № 14 . – 6 с.

9. Расчет пористости ионообменных материалов при обработке РЭМ-изображений: свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ / Е.А. Сирота, В.И. Васильева, **Э.М. Акберова**; ФГБОУ ВПО ВГУ. – № 2012617311 29.08.2012; зарегистр. 26.10.2012. – 2 с.

10. Оценка поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран по электронно-микроскопическим снимкам: свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ / Е.А. Сирота, В.И. Васильева, **Э.М. Акберова**; ФГБОУ ВПО ВГУ. – № 2012617310 29.08.2012; зарегистр. 26.10.2012. – 2 с.

11. Влияние температуры и агрессивных сред на транспортные характеристики и свойства поверхности гетерогенных ионообменных мембран / **Э.М. Акберова**, В.И. Васильева, М.Д. Малыхин, Е.А. Сирота, Б.Л. Агапов // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012 : материалы VI Всерос конф., Воронеж, 15-19 окт. 2012 г. – Воронеж, 2012 . – С. 391-392.

12. Изменение транспортно-структурных характеристик мембраны МК-40 после электролиза природных вод бассейна Аральского региона / В.И. Васильева, **Э.М. Акберова**, А.А. Цхай, М.Д. Малыхин // Мембраны-2013: Всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов, 1-4 окт. 2013 г. – Владимир, 2013 . – С. 348-349.

13. **Акберова Э.М.** Структурные изменения ионообменных мембран при термохимическом воздействии / **Э.А. Акберова**, В.И. Васильева, А.Г. Корепанова // Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сборник тезисов докладов, 2-5 окт. 2013. – Уфа, 2013. – С. 99-100.

14. **Акберова Э.М.** РЭМ диагностика деградации поверхности ионообменных мембран после термохимического воздействия / **Э.М. Акберова**, В.И. Васильева, А.Г. Корепанова // XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2014), 2-6 июня 2014 г. – Черногоровка, 2014. – С. 506-507.

15. Influence of thermochemical effect on current transfer via structural fragments of sulfocationic ion-exchange МК-40 membrane / **Е. Akberova**, V. Vasil'eva, M. Malyhin, O. Dyomina, N. Kononenko // Ion Transport in Organic and Inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed., 2 – 7 June, 2014. – Krasnodar, 2014. – P. 22-24.