

## **8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН**

Кононенко Н.А., Березина Н.П.  
Кубанский государственный университет

Современные проблемы производства чистых и сверхчистых веществ, обессоливания воды, концентрирования пищевых и других растворов, очистки промышленных сточных вод могут быть решены с применением мембранной технологии, которая включена в перечень критических технологий, отнесенных к приоритетным направлениям развития науки и техники XXI века. Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред, природных вод и промышленных растворов базируются на разных принципах разделения и механизмах переноса молекул, ионов, частиц, но все они имеют общий фрагмент системы – мембрану. Химическая природа мембраны, структура и функциональные свойства определяют и область ее применения.

При создании высокоэффективных мембран определенного целевого назначения возникает комплекс разнообразных физико-химических и материаловедческих проблем, для решения которых необходимы фундаментальные исследования структуры и функциональных свойств мембран. Актуальной проблемой для потребителей мембран является выбор материалов с оптимальным набором свойств, обеспечивающих высокую эффективность и экономичность того или иного процесса. В этих условиях перед специалистами, разрабатывающими мембраны новых поколений, стоит важная задача создания сбалансированных мембранных структур, сочетающих необходимые функциональные свойства с достаточной механической прочностью, химической и термической устойчивостью. При этом очень важно контролировать свойства создаваемых материалов в разных пространственных масштабах. Однако при этом необходимо также учитывать особенности транспортных явлений в синтетических мембранах разного типа: ионообменных, газоразделительных, обратноосмотических, нано- ультра- и микрофильтрационных. Комплекс методов исследования мембран каждого типа

должен включать методики, позволяющие определить, насколько данная мембрана подходит для осуществления тех или иных процессов разделения. Согласно классификации М. Мулдера, все мембраны можно условно разделить на пористые и непористые [1]. Для пористых микро- и ультрафильтрационных мембран главной характеристикой является размер пор или распределение пор по размерам. Непористые мембраны, используемые для газоразделения и первапорации, характеризуются главным образом коэффициентом проницаемости, в значительной мере зависящим от природы полимера. Для полимерных ионообменных мембран, которые в некотором смысле также не являются пористыми и работают в электродиализаторах и электролизерах в условиях внешнего электрического поля при одновременном изменении концентрации и состава раствора, а в ряде случаев температуры, комплекс физико-химических характеристик должен быть дополнен электротранспортными свойствами. Поэтому совершенно разные методы испытаний будут необходимы в каждом из этих случаев. Важнейшей проблемой при этом является выбор наиболее значимых свойств мембран, всесторонне характеризующих технологические качества синтезированных образцов и позволяющих сопоставить их свойства с аналогами, производимыми в нашей стране и за рубежом. Потребность в надежной оценке качества мембран возникает также при решении коммерческих вопросов их закупки в связи расширением ассортимента мембран.

### **8.1. Мембранное материаловедение и подходы к характеристике синтетических мембран**

Решение задач мембранного материаловедения связано с выбором наиболее важных свойств мембран, полностью характеризующих материал, и достаточно простых экспериментальных приемов для количественной оценки этих свойств. Каталоги фирм-производителей мембран содержат набор их эксплуатационных и физико-химических характеристик. Для микрофильтрационных мембран это средний размер пор, производительность по воде (или этанолу) при определенном давлении и минимальное давление проскока пузырька воздуха через смоченную водой (или этанолом) мембрану [2–4]. Для обратноосмотических, нано- и ультрафильтрационных мембран приводятся рабочее давление и минимальная производительность по воде, а также селективность по белковым компонентам или раствору хлорида натрия. В ряде случаев в каталогах приводятся также и другие технологические характеристики: максимальная стойкость мембран к хлору, механическая прочность на разрыв, рабочий диапазон pH, максимальные давление и температура. Для газоразделительных мембран помимо удельной производительности при определенной температуре и давлении указываются коэффициент газопроницаемости и селективность по различным газам.

Производители ионообменных мембран в России, Японии, США, Китае, Чехии приводят в каталогах [5–10] три основные группы мембранных характеристик:

- механические и геометрические характеристики: толщина и площадь листа, прочность на разрыв, химическая стойкость, армирующие волокна (лавсан, акрил, полипропилен, капрон и тефлон);
- статические физико-химические характеристики: обменная емкость, влагосодержание; кислотно-основные свойства фиксированных ионов, химическая природа каркаса, сшивающего агента, инертного связующего и др.
- электротранспортные свойства: электросопротивление (удельное или поверхностное) на постоянном или переменном токе, коэффициенты диффузии ионов, рассчитанные из данных по удельной электропроводности, числа переноса противоионов и коионов, измеренные потенциометрическим и электроаналитическим методами. В качестве дополнительных характеристик, приводимых в некоторых каталогах, следует отметить перенос воды и сахарозы, эффективность обессоливания (выход по току), а также зависимость удельной электропроводности от концентрации [8].

Большое количество параметров мембран, входящих в состав последней группы, связано с тем, что электродиффузионные процессы играют решающую роль при электродиализе. Однако для всесторонней характеристики эксплуатационных свойств мембран этих параметров недостаточно, так как значения электропроводности мембран, как правило, приводятся в каталогах при одной концентрации, обычно 0,5 М или 0,6 М NaCl, при этом часто не указываются условия измерения электросопротивления. Числа переноса противоионов чаще всего измеряют потенциометрическим методом при разном соотношении концентраций растворов электролитов по обе стороны мембраны. Поэтому приведенные в каталогах параметры невозможно использовать для оценки электротранспортных свойств мембран в ходе реального процесса, когда при протекании электрического тока одновременно происходит изменение концентрации и состава раствора. Для решения этой проблемы необходимо создание системы параметров, позволяющих провести тестирование или паспортизацию мембранных материалов и оценить эффективность их работы в технологическом процессе. Этот круг вопросов получил в литературе общее название – характеристика мембран.

Термин «характеризация» (characterization) применительно к ионоселективным мембранам был впервые введен в работах И. Миллера и О. Кедем [11,12] и сейчас прочно вошел в научную литературу. Большое внимание этому вопросу уделяется в работах П. Мирса, А. Наревской, Р. Паттерсона, Б. Оклера, Н.П. Гнусина и сотр. [13–20], проблема паспортизации мембран рассматривается также авторами [21]. Под характеристикой мембранных материалов понимается изучение:

- равновесных и физико-механических свойств (обменная емкость, влагосодержание, сорбционные свойства, толщина полимерной пленки, прочность на разрыв, термическая и химическая устойчивость);
- транспортных свойств (электропроводность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость, числа переноса ионов); перечисленные свойства являются количественными характеристиками целого ряда мембранных явлений: электромиграции противоионов, диффузионного переноса соли, электропере-

носа растворителя, конвекции жидкости, селективного переноса ионов (эти свойства изучают в зависимости от концентрации равновесного раствора, потому что в ходе процесса разделения мембраны находятся в условиях переменной концентрации омывающих растворов);

- структурных свойств, которые определяются различными физическими методами (рентгеноструктурными, спектральными, оптическими, сорбционными), позволяющими охарактеризовать структуру мембран в широком спектре пространственных масштабов – от физических пор до наноразмерных величин.

В табл. 8.1 представлены основные характеристики ионообменных мембран, которые включают следующие группы: равновесные физико-химические характеристики, электротранспортные и структурные свойства.

Таким образом, характеристика мембран включает в себя целый комплекс макро- и микросвойств этих материалов, которые исследуются разными методами.

## 8.2. Исследование электропроводящих свойств мембранных материалов. Мембранная кондуктометрия

Наиболее полную информацию об электропроводящих свойствах мембранных материалов может дать метод электрохимической импедансной спектроско-

Табл. 8.1

Основные характеристики ионообменных мембран

Физико-химические характеристики	Электротранспортные свойства		Структурные характеристики
$i = 0$	$i = 0$	$i = 0$	$i = 0$
Обменная емкость: $Q$ , мг-экв/г	Мембранный потенциал: $DE$ , В	Электропроводность: $\kappa_m$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ; См/м	Характеристики пористой структуры: максимальная пористость (суммарный объем полостей, заполненных водой или равновесным раствором): $V_p$ , см <sup>3</sup> /г; распределение пор по радиусам; эффективные радиусы пор $r$ , нм; площадь внутренней удельной поверхности: $S$ , м <sup>2</sup> /г
Влагосодержание: $W$ , %	Диффузионная проницаемость: $P_m$ , м <sup>2</sup> /с	Селективность: число переноса ионов, $t_i$	
Влагодостоемость: $n_m$ , моль Н <sub>2</sub> О/моль фикс. ионов	Коэффициент самодиффузии: $D_s$ , м <sup>2</sup> /с	Электроосмотическая проницаемость: число переноса воды, $t_w$ , моль Н <sub>2</sub> О/Ф	
Плотность		Вольт-амперная характеристика: плотность предельного электродиффузионного тока: $i_{mp}$ , А/м <sup>2</sup> .	Геометрические размеры неоднородностей, характерные размеры гидрофильных каналов, расстояние между фиксированными группами: $L$ , нм
Геометрические размеры: толщина пленки, размеры листа			

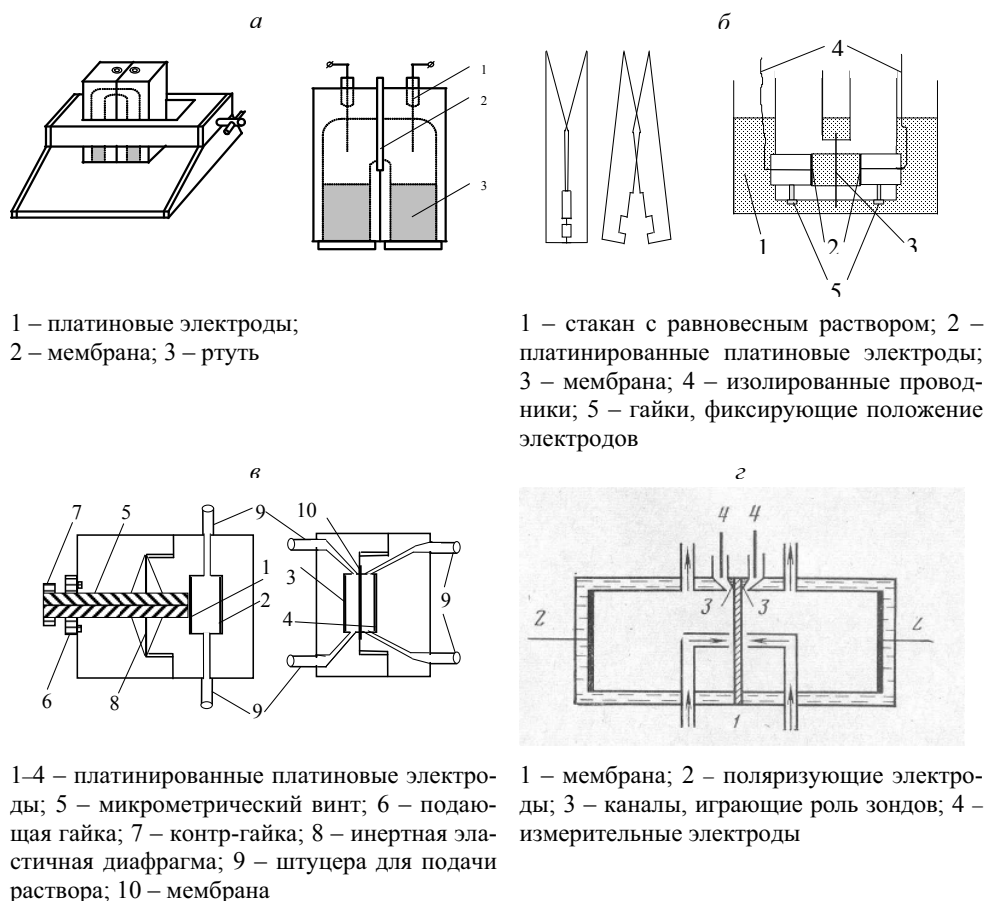
пии, обеспечивающий высокую точность для широкого диапазона частот воздействующего сигнала. Благодаря развитию техники эксперимента, методов анализа и теории импедансного моделирования этот метод позволяет с высокой эффективностью исследовать биологические, физические и электрохимические системы [22,23], а также перенос ионов в твердых электролитах [24]. К настоящему времени с помощью данного метода изучены процессы, протекающие в биполярных ионообменных мембранах, используемых для получения кислот и оснований из растворов солей [25]. Применение метода электрохимической импедансной спектроскопии к изучению переноса ионов и воды в монополярных системах в условиях протекания постоянного тока позволило авторам [26–29] определить толщину диффузионного пограничного слоя и модифицированного слоя на поверхности мембраны. Однако наиболее широко импедансная методика применяется для измерения активного сопротивления мембранных материалов  $R_m$ . Величина  $R_m$  определяется как предел действительной составляющей импеданса на высоких частотах и используется для расчета традиционной характеристики проводящих свойств мембран – их удельной электропроводности  $\kappa_m$ , (См/м):

$$\kappa_m = \frac{l}{S} \frac{1}{R_m}, \quad (8.1)$$

где  $l$ ,  $S$  – толщина и площадь образца.

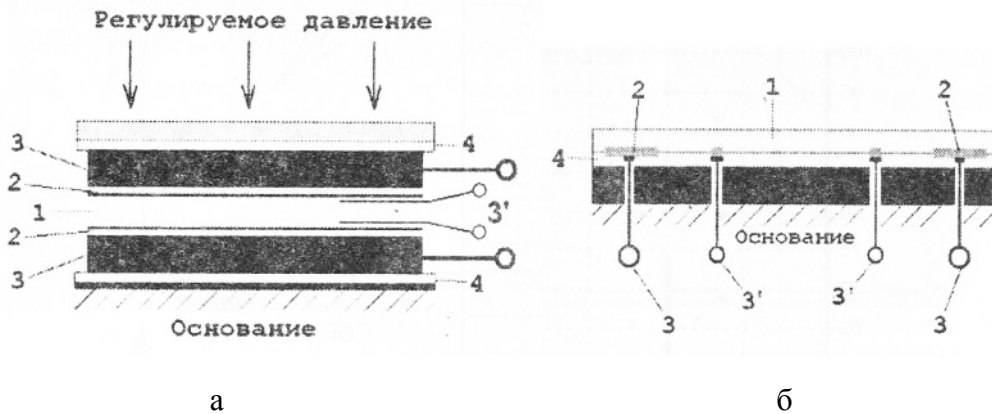
Результаты, полученные данным методом в ртутно-контактной ячейке, позволяющей избежать появления концентрационной поляризации вне мембраны, широко представлены в литературе [30–32]. Измерить активное сопротивление мембраны можно также без снятия всего спектра импеданса. Авторами [30] показано, что частота, при которой уже можно пренебречь реактивной составляющей импеданса ячейки, имеет величину порядка 160 кГц для 0,01 М равновесного раствора NaCl и 80 кГц для 0,1 М раствора NaCl.

В настоящее время известно много конструкций ячеек для определения электропроводности мембранных материалов. Схемы некоторых из них представлены на рис. 8.1. Все методы измерения электросопротивления можно условно разделить на контактные и разностные [17,33–39]. Наиболее точным из контактных методов является измерение активной части импеданса мембраны в ртутно-контактной ячейке (рис. 8.1а). К достоинствам ртутно-контактного метода следует отнести идеальное прилегание электродов к поверхности мембраны, возможность измерять сопротивление мембраны при любой влажности, в том числе и сухого образца, а также при любой температуре, в том числе и отрицательной. Однако использование ртути в качестве измерительных электродов препятствует широкому использованию этого метода для серийного тестирования образцов мембран в лабораториях фирм-производителей.



**Рис. 8.1.** Схемы ячеек для измерения электросопротивления мембран контактным (а), разностным (б), дифференциально-разностным (в) методами на переменном токе [39] и ячейка для одновременного измерения электросопротивления мембраны на переменном и постоянном токах (г)

В работе [40] для измерения спектров импеданса протонпроводящих мембран, применяемых в топливных элементах, описаны два типа электрохимических ячеек (рис. 8.2). Зажимная ячейка (рис. 8.2а) используется в основном при работе по двухэлектродному методу, когда электрохимическая ячейка состоит из электролита (или мембраны) и двух рабочих электродов. При этом мембрана находится в контакте с электродами из плоского полированного стеклоуглерода в инертной атмосфере или платиновых электродов в атмосфере водорода. Планарная конструкция (рис. 8.2б) используется, как правило, при работе по четырехэлектродному методу, когда в электрохимической ячейке имеются токовые (поляризующие)



**Рис. 8.2.** Твердотельные измерительные ячейки зажимной (а) и планарной (б) конструкции [40]: 1 – электролит; 2 – токовые электроды; 3, 3' – токоподводы токовых и потенциальных электродов соответственно; 4 – изолятор

электроды для пропускания тока через исследуемый образец, а также потенциальные электроды (электроды сравнения, или измерительные), с которых сигнал подается от исследуемого образца на высокоомный усилитель измерения напряжения. В обеих конструкциях ячеек необходимо точно знать рабочую площадь токовых электродов и расстояние между ними, а в случае применения электродов сравнения – расстояние от них до токовых электродов, что необходимо для точного расчета характеристик исследуемого материала.

При определении проводимости ионообменных пленок разностным методом измеряется сопротивление ячейки с мембраной, находящейся в равновесном растворе, и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны. Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны и не включает сопротивление переходных границ электрод/раствор. Наиболее простой и удобной является ячейка пинцетного типа, разработанная Б. Оклером и К. Ларше [39], состоящая из двух симметричных частей (рис. 8.1б). К достоинствам этого метода следует отнести: контроль установления равновесия образца мембраны с внешним раствором электролита без разделения фаз; возможность измерения сопротивления в нескольких точках по листу мембраны и экспрессность метода. Основным недостатком разностных методов, в том числе с использованием пинцетной ячейки, является рост погрешности определения электропроводности мембран в области разбавленных растворов, так как электросопротивление находится как разность двух близких по величине сопротивлений ячейки.

Для измерения электросопротивления мембран в интервале концентраций равновесных растворов электролитов 0,001–0,2 М авторами [17,41] был разработан дифференциально-разностный метод, достоинством которого является также

возможность приводить мембрану в равновесие с растворами разной концентрации, не разбирая ячейку. При измерениях этим методом используется проточная, двухкамерная ячейка с четырьмя платинированными платиновыми электродами одинакового диаметра и компенсационная измерительная схема (рис. 8.16). В камере ячейки (I) один электрод закреплен неподвижно, другой может перемещаться с помощью микрометрического винта, во второй камере (II) оба электрода фиксированы. Перед исследованием электропроводности мембраны осуществляется балансировка измерительной ячейки для 0,01 М раствора NaCl путем подбора такого положения подвижного электрода, при котором сопротивления обеих камер одинаковы. После балансировки ячейки в камеру II помещается исследуемый образец и уравнивается с раствором исследуемой концентрации. Однако сложность измерительной схемы дифференциально-разностного метода не позволяет достаточно быстро получать информацию при тестировании большого количества образцов.

Авторами [35,42] разработан комбинированный контактно-разностный метод, заключающийся в том, что истинная величина находится по разности электросопротивлений двух и одной мембран, измеренных контактным методом. При этом найденная разность не содержит электросопротивлений контактов электрод–раствор–мембрана и при концентрации равновесного раствора 0,001 М и ниже электросопротивление является линейной функцией числа мембран.

В работе [39] проведен сравнительный анализ и определены границы применимости трех методов определения  $\kappa_m$  на переменном токе: разностного, дифференциально-разностного и ртутно-контактного. Авторами были исследованы концентрационные зависимости удельной электропроводности гетерогенных мембран различной толщины, с разной обменной емкостью и влагосодержанием в растворах NaCl, проведена статистическая обработка экспериментальных данных и выполнена оценка составляющих погрешностей и доверительных границ определения величины удельной электропроводности мембран каждым из перечисленных методов. Установлено, что результирующая погрешность определения удельной электропроводности мембран ртутно-контактным методом не превышала 5–6% для исследованных мембран во всем диапазоне концентраций равновесных растворов, однако при измерении тонких гомогенных пленок этим методом возможно подсыхание мембран в процессе перемещения образца из раствора в ячейку. Точные значения электросопротивления при измерениях в пинцетной ячейке можно получить для мембран в растворах NaCl в области концентраций не менее 0,5 М.

Электропроводность мембран, измеренная на переменном токе ( $\kappa_{AC}$ ), не совпадает с электропроводностью на постоянном токе ( $\kappa_{DC}$ ) вследствие поляризационных эффектов на внутренних межфазных границах в структуре мембран [17,35]. Однако электромембранные процессы протекают в постоянном электрическом поле, поэтому вопрос о соотношении значений электропроводности на постоянном и переменном токе обычно рассматривается в литературе по электродиализу [17,33,43]. Н.П. Гнусиным и сотр. [44] разработана экспериментальная установка для одновре-



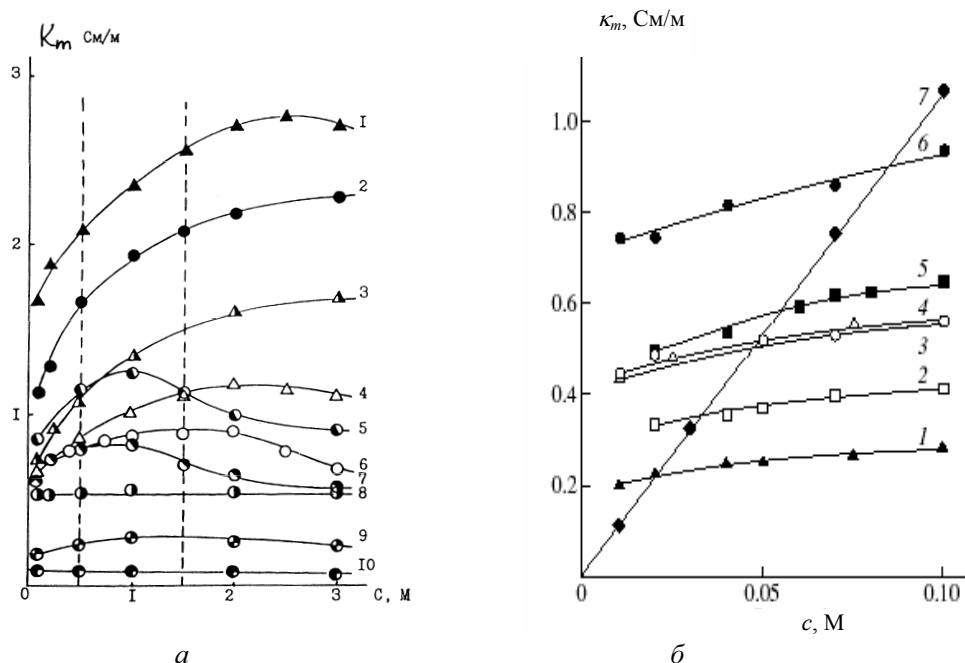
менного измерения электросопротивления мембраны на постоянном и переменном токах разностным методом (рис. 8.12). Для повышения точности измерения в разбавленных растворах толщина измеряемого слоя электролита уменьшалась путем расположения отверстий каналов, играющих роль зондов, вплотную к поверхности мембраны. Для устранения концентрационных изменений, возникающих на границе мембрана/раствор при прохождении постоянного тока, через ячейку пропускаться раствор со скоростью, обеспечивающей интенсивное перемешивание. Скорость подбиралась экспериментально таким образом, чтобы величина падения напряжения, возникающая при прохождении постоянного тока, снижалась до минимального значения и не менялась во времени. При измерении сопротивления раствора авторами учитывался потенциал асимметрии хлорсеребряных электродов, который измерялся при нулевом токе, а при вычислении сопротивления мембраны учитывалась также и величина потенциала асимметрии мембраны. На основании анализа полученных экспериментальных данных для гетерогенных электродиализных мембран авторами данной методики предложено простое соотношение, связывающее электропроводность мембран, измеренную на постоянном и переменном токе:

$$\kappa_{DC} = \kappa_{AC} t_i^{f_2} \quad (8.2)$$

где  $t_i$  – число переноса противоиона в растворе;  $f_2$  – объемная доля равновесного раствора в мембране. Для гомогенных мембран, практически не содержащих свободного раствора ( $f_2 \approx 0$ ), различиями между  $\kappa_{AC}$  и  $\kappa_{DC}$  можно пренебречь.

Удельная электропроводность ионоселективных мембран зависит не только от их обменной емкости, природы противоионов, фиксированных ионов и полимерной матрицы, но также и от концентрации раствора вследствие наличия в мембране пор и полостей, заполненных равновесным раствором [17,18,35,38,45–54]. Поэтому наиболее информативной характеристикой является концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран, которые в реальных условиях разделения жидких сред контактируют с растворами разных концентраций. На рис. 8.3 приведены результаты исследования электропроводности мембран разного типа в широкой области концентраций растворов NaCl.

Среди объектов исследования промышленные электродиализные мембраны российского производства: МК-40, МК-41, МА-40, МА-41 [5], мембраны Neosepta CM-1 фирмы Tokuyama Soda (Япония) [6], CR 67-HMR-412 и AR 204-SZRA-412 фирмы Ionics (США) [8], 3362-BW, изготовленная в Китае (Шанхай), МЕС-СДС, изготовленная во Франции [15] и мембрана KESD для диффузионного диализа, изготовленная в Польше [55]. Объектами исследования являлись также различные модификации перфторированных мембран Nafion [7] и МФ-4СК [56] и лабораторные образцы сульфокатионитовых мембран на основе жесткоцепных ароматических полимеров – полисульфона (СПС-1, СПС-2), полиэфир-эфир-кетона (СПЭЭК-1, СПЭЭК-2) с разной степенью сульфирования полимерной матрицы [57,58], ароматических полиамидов с варьируемой долей инертного полимера  $\omega$  (Каспион) [59].



**Рис. 8.3.** Концентрационные зависимости удельной электропроводности ( $\kappa_m$ ) мембран в растворах NaCl: а) 1 – МК-40х4, 2 – МФ-4СК ( $n_m = 36$  моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль SO}_3^-$ ), 3 – МК (3361); 4 – МК-40х8, 5 – МФ-4СК ( $n_m = 20$  моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль SO}_3^-$ ), 6 – МЕС-СДС, 7 – МФ-4СК ( $n_m = 12$  моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль SO}_3^-$ ), 8 – МФ-4СК ( $n_m = 7$  моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль SO}_3^-$ ), 9 – Каспион ( $\omega = 10\%$ ), 9 – Каспион ( $\omega = 50\%$ ); б) 1 – АМ-1, 2 – МК-40, 3 – СМ-1, 4 – CR 67-HMR-412, 5 – МА-41, 6 – AR 204-SZRA-412, 7 – раствор NaCl.

Влагоемкость мембран МФ-4СК, представляющая собой усредненное количество молей воды, приходящееся на моль функциональных групп ( $n_m$ , моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ ), регулировалась в широких пределах от 7 до 36 моль  $\text{H}_2\text{O}/\text{моль SO}_3^-$ . Высокая влагоемкость мембраны достигалась путем выдерживания МФ-4СК в этиленгликоле при  $110^\circ\text{C}$ , что вызывает быстрые и стабильные перестройки их наноструктуры, в то время как молекулярная структура остается практически неизменной [60]. При этом достигается сверхрасширенное состояние перфторированных мембран и формируется структура мембраны с высокой влагоемкостью и диаметром водных кластеров до 10 нм. Образцы, полученные таким способом, изучались в работах [61–63].

Из рис. 8.3а видно, что можно выделить три зоны концентраций, в пределах которых наблюдается различный характер зависимости  $\kappa_m - c$ . В зоне разбавленных растворов до 0,5 М для всех образцов наблюдается рост величины  $\kappa_m$  (рис. 8.3б).

В этой области находится так называемая точка изоэлектропроводности  $\kappa_{iso}$ , где электропроводность мембраны  $k_m$  равна электропроводности равновесного раствора  $k$ :

$$k_{iso} \equiv k_m = k. \quad (8.3)$$

В зоне умеренно концентрированных растворов от 0,5 до 1,5 М электропроводность большинства изученных мембран возрастает. В зоне концентрированных растворов (более 1,5 М) для некоторых мембран удается наблюдать экстремальный характер зависимости  $k_m - c$ . Снижение электропроводности в сильно концентрированных растворах связано с ростом доннановской сорбции электролита, дегидратацией мембран и эффектами межионных взаимодействий.

При переходе мембраны от набухшего к сухому состоянию достигается критическое значение влагоемкости, при котором наблюдается перколяционный переход изолятор-проводник [31,64]. Такая информация необходима для протонопроводящих мембран, используемых в топливных элементах в условиях значительных колебаний температуры и влажности, как топлива, так и окислителя [65–70].

Несмотря на то, что определение удельной электропроводности наиболее важно для ионообменных мембран, так как позволяет прогнозировать их электрохимическое поведение в ходе электролиза или мембранного электролиза и оценить энергозатраты электромембранного процесса, измерение электросопротивления может быть полезно и для мембран других типов. Так, в работе [71] описана методика измерения электросопротивления трековых мембран в растворах КСl различной концентрации для определения их пористости. Пористость трековых мембран, имеющих однородные по размерам поры цилиндрической формы, авторы определяли из сравнения измеренного сопротивления мембраны с сопротивлением слоя объемного раствора КСl той же толщины и площади. Для расчета радиуса использовалась также информация о количестве пор на единице площади поверхности трековой мембраны.

### 8.3. Электротранспорт воды в мембранных системах

Не менее важным электротранспортным свойством мембранных материалов является перенос воды с ионами в электрическом поле. При электролизе это может существенно снижать эффективность концентрирования солевых растворов. Перенос воды в ходе мембранного хлорно-щелочного электролиза лимитирует концентрацию получаемой щелочи. В процессе работы топливного элемента содержание воды в мембране определяется балансом между транспортом воды с протоном и ее образованием на катоде при электровосстановлении кислорода.

Механизм переноса воды может быть различным и зависеть как от гидрофильных свойств мембраны, так и от степени гидратации переносимых ионов [63]. Количественной характеристикой электротранспорта воды в мембранных системах является электроосмотическая проницаемость  $t_w$  ( $\text{м}^3/\text{Кл}$ ) – отношение объема

перенесенной жидкости ( $DV$ ) к количеству электричества, пропущенного через единицу площади ( $S$ ) мембраны:

$$t_w = \frac{\Delta V}{S i \tau} \quad (8.4)$$

$i$  – плотность тока;  $t$  – время пропускания тока.

Другая количественная характеристика электропереноса воды – число переноса воды  $t_w$  (моль  $H_2O/F$ ), которое представляет собой число молей воды ( $\frac{\Delta V}{v_{H_2O}}$ ), переносимой с 1 г-экв ионов, или, что то же самое, при прохождении электричества, равного 1F (~96500 Кл/г-экв):

$$t_w = \frac{\Delta V F}{v_{H_2O} S i \tau}, \quad (8.5)$$

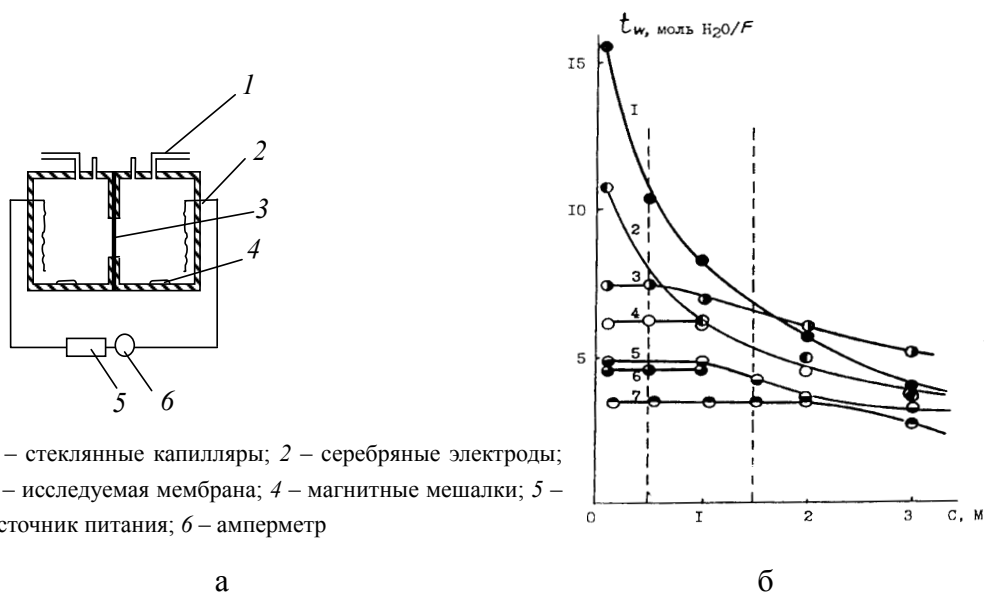
где  $v_{H_2O}$  – мольный объем воды.

В отличие от числа переноса ионов, которое выражается в долях единицы, число переноса воды изменяется для разных мембран и разных солевых форм в широком диапазоне значений от 2 до 20 моль  $H_2O/F$ .

Наиболее распространенным методом экспериментального определения электроосмотической проницаемости мембран и числа переноса воды является объемный метод. При этом осуществляется измерение объема жидкости в капиллярах герметической двухкамерной ячейки с обратимыми хлорсеребряными электродами при фиксированной плотности поляризующего тока (рис. 8.4а). Систематическое изучение электроосмотической проницаемости ионообменных мембран выполнено в работах [18,45,61,63]. На рис. 4б представлена концентрационная зависимость чисел переноса воды в широкой области концентраций растворов NaCl для электродиализных и перфторированных мембран. Как видно из рисунка, число переноса воды существенно зависит от влагоемкости мембран и от концентрации раствора. В зоне разбавленных растворов числа переноса воды для большинства исследованных мембран имеют постоянное значение, зависящее, прежде всего от влагосодержания мембран. Для сильно набухающих мембран (МФ-4СК  $n_m = 36$  моль  $H_2O$ /моль; KESD  $n_m = 19$  моль  $H_2O$ /моль) в этом интервале с разбавлением раствора наблюдается стремительный рост  $t_w$ , которые превышают 10 моль  $H_2O/F$ .

В зоне умеренных концентраций растворов NaCl от 0,5 до 1,5 М для электродиализных мембран сохраняется стабильность в значениях  $t_w$ , однако для ряда перфторированных мембран уже начинается снижение этой характеристики. В зоне концентрированных растворов для всех мембран величина  $t_w$  стремится к числу первичной гидратации ионов в растворе: 4 для  $Na^+$  и 3 для  $Cl^-$ .

Существенное влияние на электроосмотическую проницаемость мембран может оказывать также природа переносимых противоионов. Авторы [72] отмечали



**Рис. 8.4.** Схематическое изображение ячейки и схемы для измерения электроосмотической проницаемости мембран объемным методом (а) и концентрационные зависимости числа переноса воды для ряда сульфокатионитовых мембран с разной влагоемкостью в растворах NaCl (б): 1 – МФ-4СК ( $n_m = 36$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 2 – KESD; 3 – МФ-4СК ( $n_m = 7$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 4 – МЕС-СДС, 5 – Neosepta CM-1, 6 – Каспион ( $\omega = 60\%$ ), 7 – МФ-4СК ( $n_m = 9$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ )

высокие числа переноса воды катионами тетраметил- и триметилбензиламмония через мембраны. Подобный эффект описан и в [73] для мембраны Nafion-117, насыщенной катионами алкиламмония (число углеводородных радикалов от 1 до 4). Аномально высокий электроосмотический перенос воды через перфторированную мембрану МФ-4СК в растворах хлорида тетраэтиламмония по сравнению с раствором NaCl обнаружен также авторами [74]. Причина подобных эффектов может иметь гидродинамическую природу, в литературе перенос некоторого избыточного объема растворителя получил название «эффект прокачивания» (pumping effect). Другой причиной проявления дополнительного механизма переноса воды и возрастания электроосмотической проницаемости перфторированных мембран в растворах тетраалкиламмония может быть возникновение градиента давления, способствующего раскрытию дополнительных каналов, высокоселективных к транспорту ионов [75].

В последнее время повышенное внимание к электроосмотическим явлениям связано с возрастающим применением гетерогенных мембран для электродиализного концентрирования промышленных растворов. Для перфторированных мембран с высокой протонной проводимостью, используемых в топливных эле-

ментах, это также является актуальным в связи с тем, что в ходе электрохимического процесса через мембрану переносится с каждым протоном от 3 до 6 молекул воды, которые затем выделяются на катоде, приводя к возникновению проблемы «водного менеджмента» [40]. Важность информации об электроосмотическом поведении мембран обусловлена еще и тем, что характеристики электротранспорта воды непосредственно связаны с селективностью ионообменных мембран.

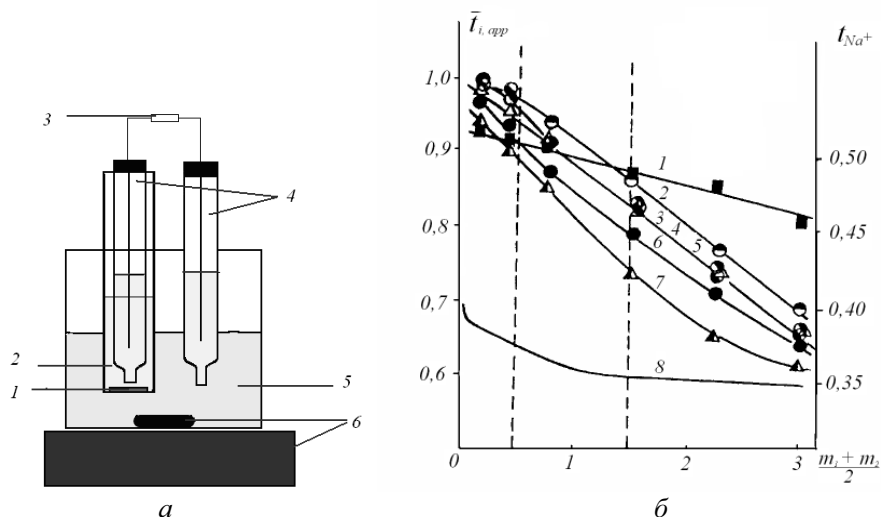
#### 8.4. Селективность мембран. Взаимосвязь селективных и электроосмотических свойств ионообменных мембран

Селективность является необходимым качеством для мембраны любого типа и целевого назначения. Под селективностью мембраны в широком смысле понимается ее способность избирательно пропускать через себя определенные компоненты смеси. В случае баромембранных процессов селективность мембраны по отношению к смеси выражается обычно коэффициентом задержания [76–78]. Селективность мембран по отношению к газовым смесям выражается в терминах фактора разделения [1]. Для ионообменных мембран различают селективность по отношению к ионам определенного знака заряда (перенос противоионов и коионов), зарядовую селективность (селективность по отношению к ионам с определенной величиной заряда), специфическую селективность (селективность по отношению к определенному сорту противоионов при конкурентном переносе нескольких сортов противоионов). Во всех случаях количественной характеристикой селективности ионообменных мембран являются числа переноса ионов ( $t_i^*$ ) переносимого ионами данного сорта. Они необходимы для оценки выхода по току – важной характеристики эффективности электромембранных процессов разделения смесей, обессоливания воды, концентрирование растворов электролитов и т.д. Из-за «неидеального» поведения мембран в электрическом поле выход по току может значительно отклоняться от 100%:

$$t_i = \frac{q_i}{Q}, \quad (8.6)$$

где  $q_i$  – количество электричества, переносимого данным видом ионов через мембрану,  $Q$  – общее количество пропущенного электричества. При этом  $\sum t_i = 1$ .

В монографии [17] описаны различные понятия и определения применительно к числам переноса ионов, а также методы их экспериментальной оценки. Наиболее распространенными методами определения чисел переноса ионов являются потенциометрические и электроаналитические методы. Потенциометрические методы основаны на измерении мембранного потенциала ( $DE_{\text{мб}}, \text{В}$ ), возникающего в системе, в которой мембрана окружена растворами электролита разной концентрации (рис. 8.5а).



1 – исследуемая мембрана; 2 – внутренний раствор; 3 – потенциометр; 4 – хлорсеребряные электроды; 5 – внешний раствор; 6 – магнитная мешалка

**Рис. 8.5.** Ячейка для измерения мембранного потенциала [79] (а) и концентрационные зависимости числа переноса ионов натрия (б) для сульфокатионитовых мембран в растворах NaCl (1–7) и растворов (8): 1 – МА-41, 2 – МФ-4СК ( $n_m = 9$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 3 – МФ-4СК ( $n_m = 12$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 4 – МФ-4СК ( $n_m = 20$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 5 – МК-40, 6 – МФ-4СК ( $n_m = 36$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 7 – МК-41.

Мембранный потенциал измеряется с помощью каломельных или хлорсеребряных электродов сравнения после термостатирования и установления равновесного состояния системы. Природа возникновения этой разности потенциалов аналогична электродвижущей силе концентрационных элементов, которая может быть точно рассчитана по уравнению В. Нернста:

$$\Delta E_{\text{теор}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}, \quad (8.7)$$

где  $\frac{RT}{zF}$  – множитель В. Нернста,  $(a_{\pm})_1$  и  $(a_{\pm})_2$  – средние ионные активности растворов.

Когда в мембранной системе происходит направленный перенос электролита из более концентрированного раствора в менее концентрированный, числа переноса в мембране вносят свой вклад в величину мембранного потенциала. Можно

показать, что:

$$t_{app}^* = \frac{\Delta E_{эксн}}{\Delta E_{теор}}. \quad (8.8)$$

Полученное по уравнению (8) потенциометрическое число переноса называют еще «кажущимся» ( $t_{app}^*$ ) из-за соперееноса воды с противоионами. Очевидно, что кажущееся число переноса ионов, рассчитанное из измерений мембранного потенциала, не характеризует истинную долю тока, переносимую противоионами путем электромиграции. Поэтому в настоящее время активно разрабатываются всевозможные модификации другого подхода к экспериментальному определению чисел переноса электроаналитическим методом (методом И.В. Гитторфа). Эти методы принципиально отличаются от метода мембранного потенциала тем, что предполагают измерение изменений концентраций в растворах с обеих сторон мембраны после пропускания через систему определенного количества электричества. До включения тока растворы имели одну и ту же концентрацию. Электромиграционное число переноса рассчитывается по формуле:

$$t_i^* = \frac{\Delta C_i F}{Q}, \quad (8.9)$$

где  $\Delta C_i$  – изменение концентраций переносимых ионов.

Методические трудности измерения числа переноса электроаналитическим методом связаны с необходимостью выбора оптимальной силы тока, возможным разогревом растворов, обратной диффузией, погрешностями определения концентраций растворов. Наиболее точные значения чисел переноса, вероятно, можно получить методом радиоактивных изотопов, но это требует специального оборудования лабораторий.

В связи с тем, что числа переноса ионов зависят от условий экспериментального определения и являются «кажущимися» из-за соперееноса воды вместе с ионами, часть исследователей отрицает необходимость включения этих характеристик в технические паспорта мембран. Другая часть совершенствует методики для измерения «истинных» чисел переноса, принимая во внимание важность этой характеристики для оценки энергозатрат процесса [17]. В работах А. Наревской и сотр. [13,80] анализируются числа переноса противоионов как функции плотности электрического тока и концентрации, а также предлагается включать эти характеристики вместе с электроосмотической проницаемостью в набор шести обязательных свойств для характеристики мембран. В то же время в [45,81,82] показано, что существует достаточно простая возможность расчета чисел переноса в ионообменных мембранах на основании таких свойств, как электропроводность, коэффициенты диффузионной и электроосмотической проницаемости, экспериментальное определение которых не вызывает затруднений. Уравнение для расчета чисел переноса ионов в мембране приведено в главе 7 (Никоненко):



$$t_i^* = \frac{z_+^2 L_+^*(c)}{z_+^2 L_+^*(c) + z_-^2 L_-^*(c)} \quad (8.10)$$

Электродиффузионные коэффициенты  $L_i^*(c)$ , зависящие от концентрации раствора, рассчитываются по следующим формулам с использованием данных по удельной электропроводности  $\kappa^*(c)$  и коэффициенту диффузионной проницаемости  $P^*(c)$  при заданной концентрации:

$$L_+^*(c) = \frac{\kappa^*(c)}{zF^2} * \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{2P^*(c)cF^2}{RT\kappa^*(c)\pi_{\pm}(c)}} \right] \quad (8.11)$$

$$L_-^*(c) = \frac{\kappa^*(c)}{zF^2} * \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{2P^*(c)cF^2}{RT\kappa^*(c)\pi_{\pm}(c)}} \right] \quad (8.12)$$

где  $\pi_{\pm}(c)$  – функция, учитывающая неидеальность равновесного раствора:

$$\pi_{\pm}(c) = 1 + d \ln \gamma_{\pm} / d \ln c \quad (8.13)$$

Результаты расчета величины  $t_i^*$  для мембран разных структурных типов представлены в табл. 2. Здесь же представлены значения  $t_+^*$ , полученные с использованием известного уравнения Скачарда [83], связывающего между собой «истинное» и «кажущееся» число переноса противоиона с учетом дополнительного вклада за счет переноса воды:

$$t_+^* = t_{+app} + 0,001 M m_{\pm} t_w \quad (8.14)$$

где  $M$  – мольная масса воды,  $m_{\pm}$  – моляльность раствора.

Для расчетов использованы экспериментальные данные для сульфокатионитовых мембран на основе полисульфона и полиэфир-эфир-кетона с разной степенью сульфирования, полученные в [58]. Значения чисел переноса представлены в табл. 8.2, из которой видно, что данные, рассчитанные с использованием

Таблица 8.2

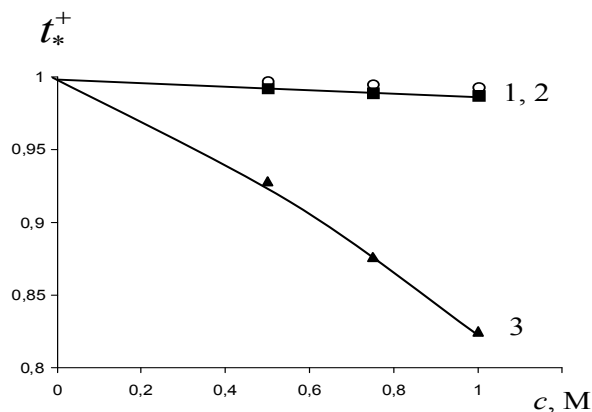
**Числа переноса ионов и воды в 0,5 М раствора NaCl для сульфокатионитовых мембран с различной природой полимерной матрицы**

Мембрана	моль H <sub>2</sub> O/ моль	$t_+^*$ расчет по (8.10)	$t_{+app}$	$t_w$ , моль H <sub>2</sub> O/F	$t_+^*$ расчет по (8.14)
СПЭЭК-1	13,7	0,99	0,97	4,8	0,99
СПЭЭК-2	20,0	0,93	0,91	9,0	0,95
СПС-2	7,0	0,99	0,96	4,0	0,98
Нафион-117	11,3	0,97	–	4,0	–
МФ-4СК	20,2	0,98	0,94	10,3	0,99

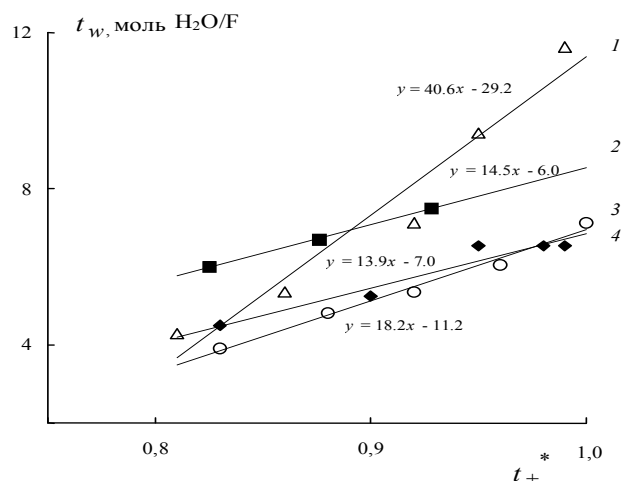
концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, в пределах 3–5% согласуются с результатами расчета по уравнению (8.14) на основании экспериментальных данных по «кажущимся» числам переноса ионов и числам переноса воды. Таким образом, при наличии концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости нет необходимости в экспериментальном измерении чисел переноса ионов.

Этот вывод был экспериментально проверен авторами [81] для перфторированных мембран МФ-4СК с различной величиной влагосодержания и гетерогенной мембраны МК-40 на полистирольной матрице. На рис. 8.6 представлена концентрационная зависимость «истинных» чисел переноса противоионов, рассчитанных по уравнению (8.10), для сульфокатионитовых мембран на основе полисульфона и полиэфир-эфир-кетона. Гидратная емкость этих мембран варьировалась степенью сульфирования этих образцов. Точками представлены значения  $t_+^*$ , рассчитанные на основании экспериментальных данных по числам переноса воды и «кажущимся» числам переноса ионов для этих же мембран, полученные в работе [58]. Таким образом, данный способ определения «истинных» чисел переноса противоионов применим для ионообменных мембран любых структурных типов с различной природой полимерной матрицы.

Из концентрационных зависимостей чисел переноса воды можно оценить гидратационные характеристики переносимых ионов при допущении о движении воды по механизму сопереноса вместе с ионами. В работе [61] было установлено, что для многих мембран наблюдается линейный характер зависимости между числом переноса воды через гелевые области мембраны и «истинным» числом пере-



**Рис. 8.6.** Концентрационная зависимость чисел переноса противоионов в ионообменных мембранах с варьируемой влагоемкостью  $n_m$ , моль H<sub>2</sub>O/моль SO<sub>3</sub>: 1 – СПС-2 ( $n_m = 7$ ); 2 – СПЭЭК-1 ( $n_m = 14$ ); 3 – СПЭЭК-2 ( $n_m = 20$ )



**Рис. 8.7.** – Зависимость чисел переноса воды от чисел переноса противоионов  $\text{Na}^+$ : 1, 3 – МФ-4СК с  $n_m = 36$  (1) и 20 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль (3); 2 – СПЭЭК-2; 4 – МК-40

носа, когда число переноса противоионов становится меньше 0,9. Обработка экспериментальных результатов в координатах  $t_w - t_+^*$  в соответствии с уравнением [81]

$$j_w = j_{+w} + j_{-w} = (t_+^* h_+ - t_-^* h_-) \cdot i / F \quad (8.15)$$

позволяет графически определить динамические числа гидратации ионов:  $h_-$  как точку пересечения полученной прямой с осью ординат ( $t_w$ ),  $h_+$  – из тангенса наклона полученной прямой к оси абсцисс (рис. 8.7). В уравнении (8.15)  $j_w$  – плотность потока воды через мембрану  $j_{+w}$  и  $j_{-w}$  – плотности потоков воды, переносимой катионами и анионами;  $h_+$  и  $h_-$  – числа гидратации ионов в мембране  $i$  – плотность тока  $F$  – число Фарадея.

Величину  $t_+^*$  при заданной концентрации рассчитывали с использованием данных по удельной электропроводности и коэффициенту диффузионной проницаемости при этой же концентрации [45]. На рис. 8.7 изображены зависимости чисел переноса воды от чисел переноса противоионов для сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы и влагоемкостью  $n_m$ . Найденные для этих мембран значения динамических чисел гидратации противоионов и коионов представлены в табл. 8.3.

Как видно из таблицы, значения динамических чисел гидратации противоионов слабо зависят от влагоемкости мембраны в одних и тех же растворах электролитов и находятся в пределах 7–11 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{Na}^+$ , несмотря на различия в природе полимерной матрицы. Динамические числа гидратации коионов  $\text{Cl}^-$  в

Таблица 8.3

## Динамические числа гидратации ионов в ионообменных мембранах

Мембрана	$n_m$ , моль H <sub>2</sub> O/моль SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$h_{Na^+}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль Na <sup>+</sup>	$h_{Cl^-}$ , моль H <sub>2</sub> O/моль Cl <sup>-</sup>
МК-40	13	6,9	7,0
МФ-4СК	36	11,4	29,2
МФ-4СК	20	7,0	11,2
СПЭЭК-2	20	8,5	6,0

мембранах различаются более существенно. Следует отметить, что усредненные динамические гидратные характеристики противоионов Na<sup>+</sup>, приведенные в табл. 8.3, согласуются с подобными характеристиками, рассчитанными для гелевых участков этих же образцов мембран в соответствии с модельными уравнениями для электроосмотической проницаемости мембран [58,63]. Таким образом, значения динамических чисел гидратации ионов, зависящие от влагоемкости исследуемой мембраны, должны входить в набор ее паспортных характеристик, поскольку позволяют рассчитать величину электроосмотического потока через мембрану.

### 8.5. Диффузионная проницаемость мембранных материалов

В процессах разделения мембрана неизбежно оказывается в поле действия концентрационной силы, вызывающей диффузионный перенос вещества через мембрану. Высокая диффузионная проницаемость мембраны снижает ее селективность в процессах электродиализа и обратного осмоса. В то же время для процесса диализа диффузионный перенос является основным, а разделение достигается благодаря различной скорости диффузии компонентов из-за различия молекулярных масс. Количественными характеристиками диффузионного переноса электролита через мембрану являются величина диффузионного потока  $j$  (моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>), интегральный  $P_m$  (м<sup>2</sup>/с) и дифференциальный  $P^*$  (м<sup>2</sup>/с) коэффициенты диффузионной проницаемости. Взаимосвязь между ними определяется соотношениями:

$$P_m = \frac{\int_0^c P^* dc}{c}; \quad j_m = P_m \frac{\Delta c}{l}; \quad j_m = -P^* \frac{dc}{dl}. \quad (8.16)$$

где  $c$  – концентрация диффундирующего раствора,  $l$  – толщина мембраны.

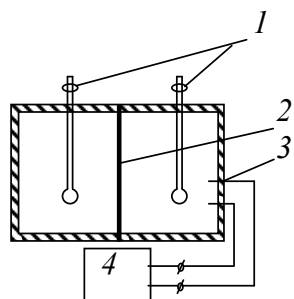
Известно большое количество литературных данных по методам экспериментального определения диффузионных характеристик мембран [17,84,85]. Наиболее простым и удобным является метод изучения диффузии раствора электролита

через мембрану в чистую воду (рис. 8.8а). Контроль интенсивности нарастания концентрации электролита в камере с водой ( $dc/dt$ ) осуществляется кондуктометрическим методом. Для этого камера с водой снабжена парой измерительных электродов. Перемешивание растворов необходимо для создания стационарных условий процесса. Применение закона Фика для описания массопереноса позволяет рассчитать интегральный коэффициент диффузионной проницаемости  $P_m$  по формуле:

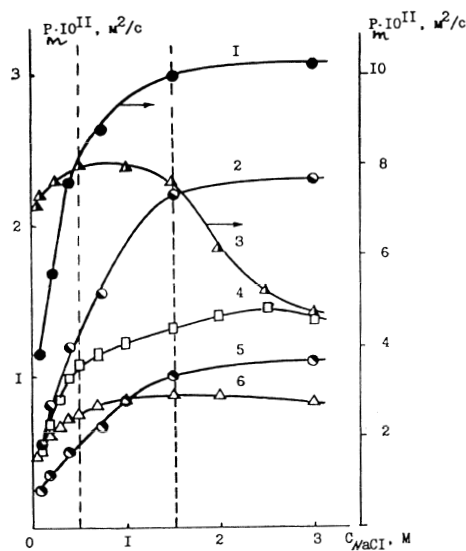
$$P_m = \frac{Vl}{SC} \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (8.17)$$

где  $V$  – объем раствора;  $S$  – площадь мембраны;  $C$  – концентрация электролита в камере ячейки (так как диффузия осуществляется из раствора в чистую воду, то концентрация электролита в другой камере равна нулю),  $\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$  – средняя скорость увеличения концентрации соли в камере с водой, пропорциональная изменению проводимости раствора.

На рис. 8.8б представлены результаты изучения диффузионной проницаемости мембран разных структурных типов в широком диапазоне концентрации рас-



1 – мешалки; 2 – исследуемая мембрана;  
3 – измерительные электроды;  
4 – кондуктометр



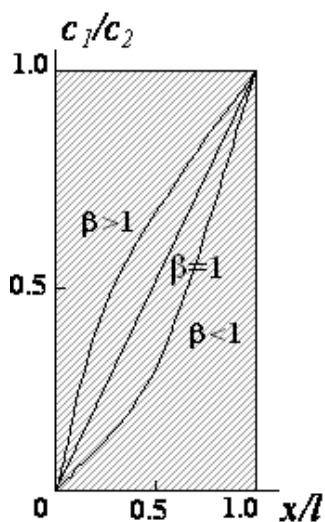
**Рис. 8.8.** Схема ячейки для изучения диффузионных характеристик мембранных материалов (а) и концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости ряда сульфокатионитовых мембран в растворах NaCl (б): 1 – МФ-4СК ( $n_m = 36$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 2 – МФ-4СК ( $n_m = 20$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 3 – МК(3361), 4 – МА-40, 5 – МФ-4СК ( $n_m = 12$  моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$ ), 6 – МК-41

творов NaCl. Как видно из рисунка, интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран, подобно другим транспортным свойствам, зависят от концентрации раствора и изменяются от  $2 \cdot 10^{-12}$  до  $10 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с.

Кривая с сильно выраженным максимумом в области умеренно концентрированных растворов от 0,5 до 1,5 М наблюдается для мембран с высокой влаге-емкостью, например, для катионообменной мембраны китайского производства МК-3361. Эти данные подтверждают определяющее влияние влагосодержания мембраны на вид концентрационных зависимостей не только ее электропроводности (рис. 8.3), но и диффузионной проницаемости.

В работе [85] выполнен систематический анализ имеющихся в литературе данных по концентрационным зависимостям диффузионной проницаемости широкого ассортимента мембран (около 40 модификаций). Авторы показали, что все концентрационные зависимости диффузионного потока  $j$  имеют линейный вид в биполярных координатах. Угловым наклоном полученных линейных зависимостей ( $b = d \ln j / d \ln c$ ) изменяется от 0,5 до 1,5 в зависимости от типа мембраны. Диффузию электролита определяют ионы, поэтому природа ионов также влияет на величину  $b$ . Теоретический анализ концентрационного профиля в мембране [86] показал, что при  $b > 1$  он имеет выпуклый характер, а при  $b < 1$  – вогнутый (рис. 8.9).

Для мембран с низким влагосодержанием (например, для образцов на основе жесткоцепных ароматических полимеров – полисульфона, полиэфир-эфир-кетона или полиамида) этот параметр близок к 1, что соответствует линейному концентрационному профилю в фазе этих мембран. Было отмечено такое же значение  $b$  для армированных перфторированных мембран МФ-4СК с предельно низким влагосодержанием ( $n_m \gg 5$  моль H<sub>2</sub>O/моль). Для всех этих образцов с увеличением концентрации растворов NaCl величина диффузионного потока  $j$  возрастает, однако величина интегрального коэффициента диффузионной проницаемости  $P$



**Рис. 8.9.** Концентрационный профиль, формирующийся внутри мембраны в процессе диффузии электролита, при различном параметре  $b$ :  $c_1, c_2$  – концентрация раствора в камерах ячейки ( $c_1 \approx 0$ ),  $x$  – транспортная ось,  $l$  – толщина мембраны

в пределах погрешности эксперимента практически не изменяется. Подобный эффект постоянства величины  $P_m$  при варьировании концентрации диффундирующего раствора электролита в широком интервале обнаружен также авторами [87] для модифицированных ультрафильтрационных мембран, однако значение  $P_m$  для этих образцов существенно выше, чем для ионообменных мембран, и составляет величину порядка  $2 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Следовательно, величина параметра  $b$ , определяющего форму концентрационного профиля в мембране и позволяющего рассчитать диффузионные характеристики мембраны при любой концентрации, также может использоваться для характеристики мембран.

Полученная информация по электротранспортным свойствам мембран демонстрирует определенный характер концентрационных зависимостей электропроводности, диффузионной проницаемости, чисел переноса ионов и воды в стандартных растворах NaCl для ионообменных мембран с разной морфологией. Все мембраны имеют возрастающий характер удельной электропроводности и диффузионной проницаемости до достижения максимальной величины в концентрированных растворах. В концентрированных растворах наблюдается снижение кинетических характеристик противоионов и коионов, существенно зависящее от активности воды в мембране. Поскольку значения чисел переноса ионов взаимосвязаны с числами переноса воды, концентрационные зависимости для этих свойств имеют убывающий характер. При этом на кривых  $t_w - c$  для ряда мембран можно наблюдать зону стабильных значений  $t_w$  (при  $c < 1$  М). Пороговый характер зависимостей  $t_w - c$  определяется различиями в физических характеристиках проводящих фаз в структурно-неоднородных мембранах, например, вязкости.

Эти результаты по характеристике мембранных материалов представляют собой банк экспериментальных данных, которые можно использовать как для проверки различных моделей и теоретических подходов к оценке проводящих свойств мембран, так и для практических целей. Информация о критических значениях физико-химических свойств и характер концентрационных зависимостей электротранспортных свойств позволяет выбрать условия для тестирования мембран, выявить концентрационный интервал для более эффективного применения мембран при реализации процессов разделения.

Экспериментально полученные концентрационные зависимости важнейших транспортных свойств – электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости – можно использовать для характеристики ионообменных мембран с помощью набора транспортно-структурных параметров в рамках модельных представлений, описанных в главе 7. Из их анализа видно, что четыре транспортно-структурных параметра необходимы для того, чтобы охарактеризовать электротранспортные свойства и структурные особенности любых ионообменных мембран. Два из них –  $f_1$  и  $\alpha$  – отражают геометрию среды, характеризую особенности структуры набухшего неоднородного полимера. Параметр  $f_2$  управляет концентрационной зависимостью удельной электропроводности мембран и численно равен производной концентрационной зависимости электропроводности мембран на переменном токе в биполярных координатах в точке

изоэлектропроводности. Параметр  $\alpha$  оказывает определяющее влияние на диффузионную проницаемость мембран и может быть найден из концентрационной зависимости диффузионного потока. Два других параметра  $k_{\text{изо}}$  и  $G$  характеризуют способность гелевой или кластерной фазы к транспорту противоионов и коионов соответственно и находятся из тех же концентрационных зависимостей. Способы расчета транспортно-структурных параметров, основанные на линейном характере билигарифмических зависимостей удельной электропроводности и диффузионного потока от концентрации, подробно описаны в работах [45,82,88]. Схема определения модельных параметров и расчетные формулы представлены на рис. 8.10.

Предложенный подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора транспортно-структурных параметров демонстрирует ключевое значение концентрационных зависимостей электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости. Преимуществом этого подхода является сравнительная простота экспериментального определения перечисленных транспортных характеристик и расчетных соотношений. Процедура определения транспортно-структурных параметров включает несколько стадий: химическое кондиционирование образцов; определение обменной емкости, влагосодержания, толщины пленок по стандартным методикам; приведение в равновесие образца с раствором электролита определенной концентрации в изотермических условиях. После это-

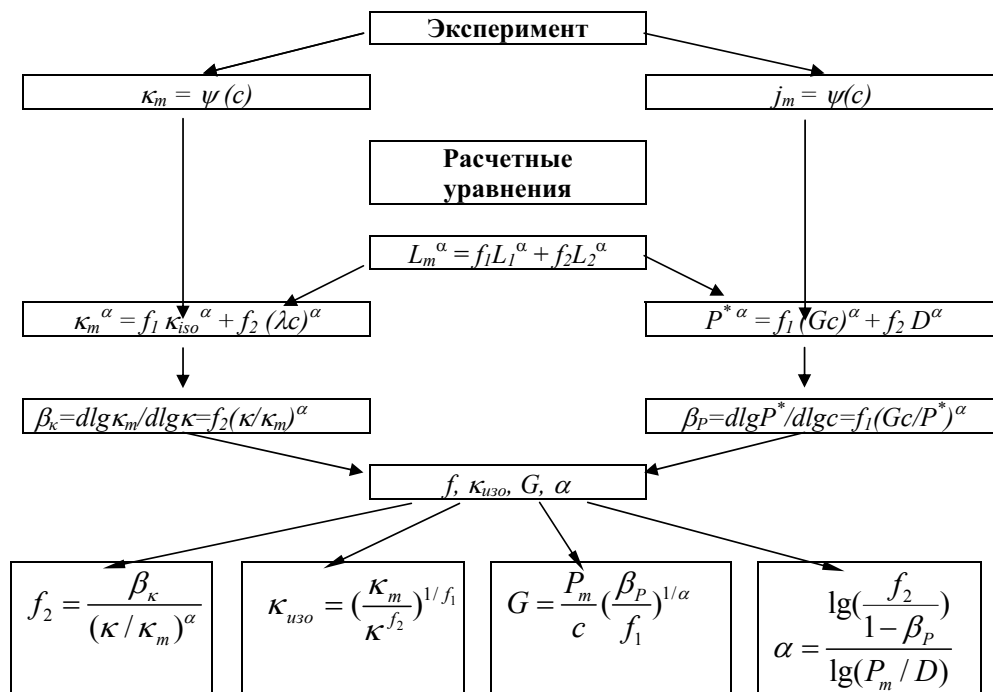


Рис. 8.10. Схема определения транспортно-структурных параметров мембран



го выполняются параллельные измерения электросопротивления, диффузионной и электроосмотической проницаемости для одного и того же образца мембраны. Полученные экспериментальные данные используются для расчета транспортно-структурных параметров с помощью компьютерной программы, разработанной Н.П. Гнусиным. К настоящему времени данный подход успешно использован для характеристики электродиализных мембран отечественного и зарубежного производства [89,90]. В работах [58,62,63] обоснована возможность такого подхода для описания проводящих свойств перфторированных мембран с кластерной морфологией, мембран на основе ароматических полимеров. Авторы [91] использовали определение параметров  $f_2$  и  $\kappa_{\text{изо}}$  для характеристики полиамидокислотных мембран. Ряд параметров был применен для тестирования мембран на основе волокнистых материалов [92] и гетерогенных мембран после взаимодействия с полизарядными ионами. Набор транспортно-структурных параметров был использован также для тестирования композитов на основе мембран МФ-4СК и полианилина [93,94].

Наиболее важным для синтетиков является вопрос, существует ли оптимальный набор параметров для ионообменных мембран определенного целевого назначения. Авторами [82,88] показано, что диапазон изменения транспортно-структурных параметров в широком интервале гидрофильных характеристик ионообменных мембран  $n_m$  от 5 до 36 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль следующий:  $\kappa_{\text{изо}} = 0,1-1,0$  См/м;  $G = 10^{-17}-10^{-14}$  м<sup>5</sup>/моль с;  $f_2 = 0,01-0,25$ ;  $a = 0,01-0,55$ . Для коммерческих электродиализных сульфокатионитовых мембран с близкими значениям гидратной емкости значения  $f_2$  составляют в среднем 0,12, а значения  $a$  близки к 0,3.

Набор транспортно-структурных параметров не только дает возможность рассчитать электродиффузионные характеристики конкретной мембраны при любой концентрации раствора, но и может быть использован для моделирования электро-мембранных процессов. Так, в работе Гнусина Н.П. [95] на основе транспортно-структурных параметров ионообменных мембран решена задача математического описания динамики процессов, протекающих в элементарной ячейке электродиализной системы, работающей в режиме одновременного концентрирования и обессоливания солевых растворов. При этом на каждом участке трассы движения раствора в камерах электродиализатора рассчитаны изменяющиеся концентрации растворов, потоки соли из камеры обессоливания в камеру концентрирования, плотность тока и другие технологические параметры процесса.

Для полного описания электропереноса в мембранных системах следует учитывать также электроосмотические явления. В результате, набор транспортно-структурных параметров дополнится динамическими числами гидратации ионов в мембране  $h_+$  и  $h_-$ . Эти параметры вместе с характеристиками проводящих свойств раствора, взятыми из справочника, необходимы и достаточны для полного описания электротранспортных явлений в мембранных системах в условиях внешнего электрического поля и переменной концентрации растворов различной природы. Полученные данные представляют справочный материал при решении задач мембранного материаловедения и могут быть использованы для оценки качества новых синтезированных полимерных мембран и при расчетах экономических

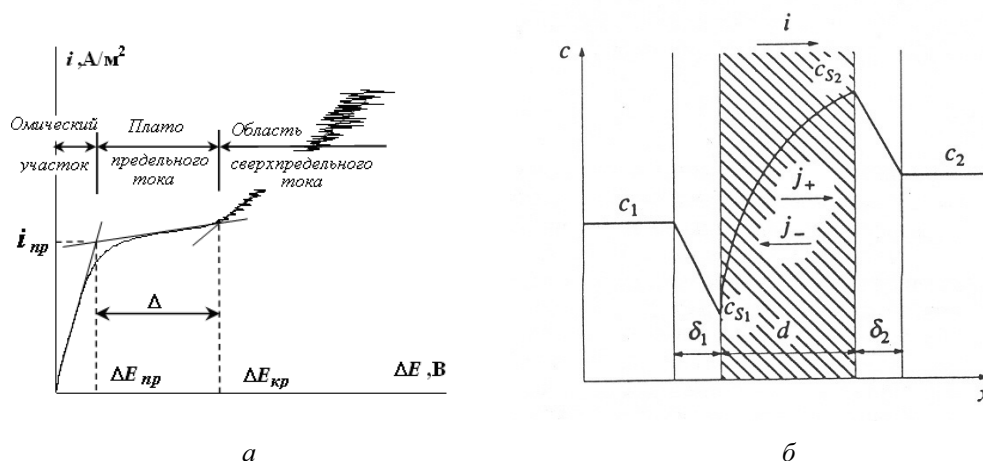
характеристик технологических процессов. Подход к характеристике мембран с помощью набора модельных транспортно-структурных параметров по существу является информативным методом исследования структуры и свойств ионообменных мембран.

### 8.6. Поляризационные явления в электромембранных системах. Мембранная вольтамперометрия

Поляризационные явления наблюдаются во всех мембранных процессах и сопровождают все процессы разделения [1]. Это связано с тем, что мембраны благоприятствуют транспорту одного из компонентов смеси в большей степени, чем транспорту других компонентов. Однако если при проведении баромембранных процессов через мембрану преимущественно переносится растворитель и концентрация растворенных веществ увеличивается вблизи мембраны вплоть до отложения осадка на ее поверхности, то в ходе электромембранного процесса с ионообменными мембранами увеличение плотности тока приводит к уменьшению концентрации электролита вблизи поверхности мембраны вплоть до нуля при так называемой предельной плотности тока. Экспериментальные методы исследования концентрационной поляризации и связанных с ней эффектов в электромембранной системе могут быть различными в зависимости от аппаратного оформления эксперимента и регистрируемой характеристики системы: вольтамперометрия [96,97.], хронопотенциометрия [26,98–99], хроноамперометрия [100], лазерная интерферометрия [101,102], шумовая спектроскопия [103–105].

Рассмотрим более подробно метод мембранной вольтамперометрии, позволяющий измерить вольт-амперную характеристику мембран в условиях поляризации их постоянным электрическим током, то есть в условиях, приближенных к условиям реальной их эксплуатации. Характерной особенностью ВАХ ионообменных мембран является существование участка предельного тока, после которого начинается резкий подъем тока и переход системы в сверхпредельное состояние (рис. 8.11а).

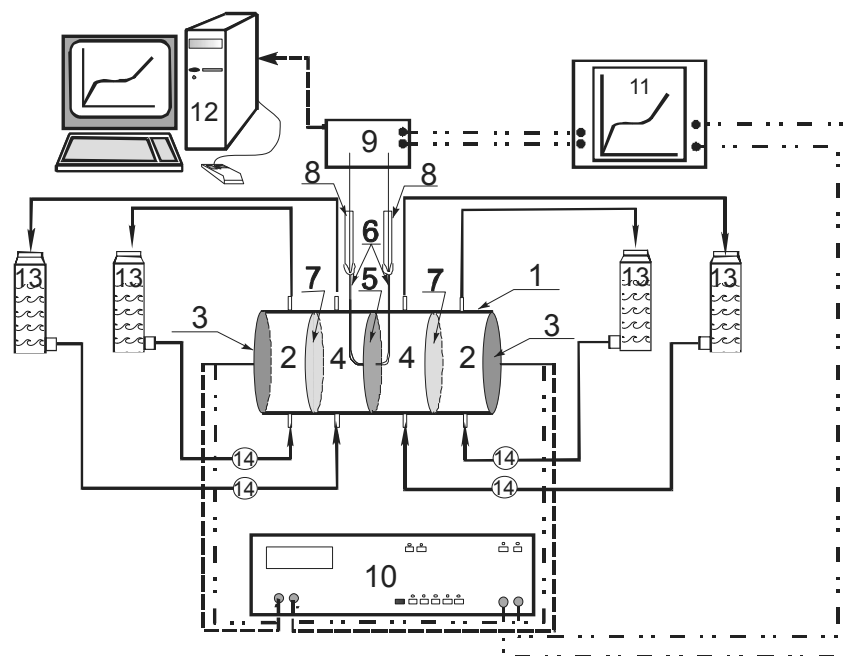
Каждый участок вольт-амперной кривой несет определенную информацию об электротранспортных свойствах мембранной системы. Наклон омического участка кривой можно использовать для определения электросопротивления мембраны. Величина предельного электродиффузионного тока  $i_{np}$ , при которой концентрация противоионов у поверхности мембраны падает практически до нуля (рис. 8.11б), зависит от селективности мембраны, природы и концентрации раствора, гидродинамических условий эксперимента, определяющих толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны. Подъем тока выше предельного обусловлен проявлением сопряженных эффектов концентрационной поляризации (генерация  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов вблизи границы раздела мембрана/раствор, эффект экзальтации предельного тока, возникновение макроскопического пространственного заряда в фазе раствора вблизи поверхности раздела мембрана/раствор), вызывающих



**Рис. 8.11.** Типичная вольт-амперная кривая ионообменной мембраны (а) и схематическое изображение мембранной системы (б)

электро-, термо- и гравитационную конвекцию [25,96,106–113]. В области сверхпредельных токов проявляются преимущественно гидродинамические особенности электромембранной системы и гетерогенность мембранной поверхности. Однако, несмотря на многообразие факторов, влияющих на явление концентрационной поляризации в электромембранной системе, и сложность интерпретации полученных сигналов, авторы [91,114–119] использовали измерение ВАХ для тестирования мембранных материалов.

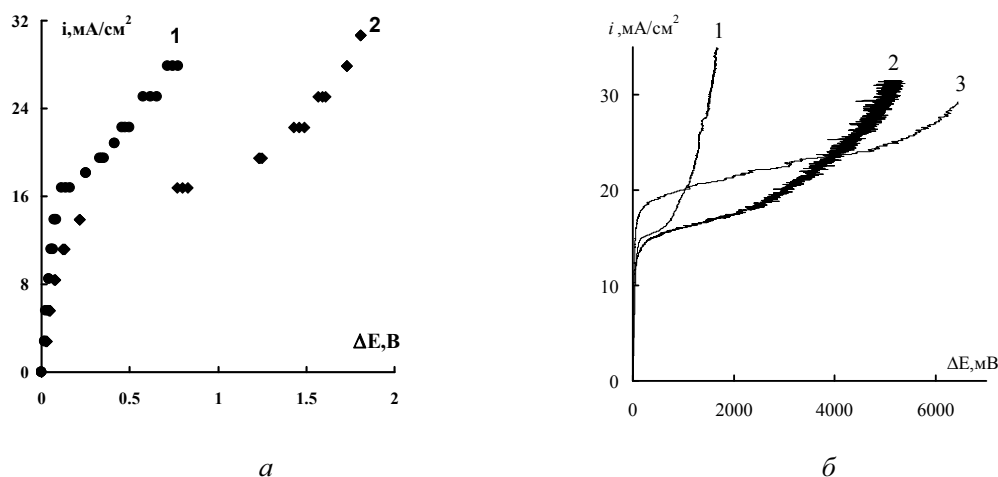
Измерение ВАХ осуществляется в четырехэлектродной ячейке. Ионообменная мембрана располагается между двумя поляризующими электродами, а падение потенциала определяют с помощью двух измерительных электродов, которыми, как правило, являются хлорсеребряные электроды, соединенные с капиллярами Лuggина-Габеры и подведенные с обеих сторон к поверхности мембраны. Разность потенциалов между измерительными электродами в растворе электролита (без мембраны) равна нулю. Для того чтобы изолировать исследуемую систему от продуктов электродных реакций, ее отделяют от поляризующих электродов соответствующими ионообменными мембранами. Типичная четырехкамерная ячейка и схема для измерения ВАХ представлены на рис. 8.12. Для обеспечения циркуляции раствора с постоянной скоростью в схеме предусмотрен многоканальный перистальтический насос. Постоянный электрический ток подается с заданной скоростью развертки на поляризующие электроды с помощью потенциостата. Регистрация падения напряжения на мембране ( $\Delta E$ , В) осуществляется рН-метром-иономером. Подключение иономера к персональному компьютеру позволяет регистрировать значение измеряемой величины  $\Delta E$  в режиме реального времени с



**Рис. 8.12.** Установки для измерения вольт-амперной характеристики мембраны [120]: 1 – измерительная ячейка; 2 – приэлектродные камеры; 3 – платиновые поляризующие электроды; 4 – примембранные камеры; 5 – исследуемая мембрана; 6 – зонды; 7 – вспомогательные мембраны; 8 – хлорсеребряные электроды; 9 – иономер; 10 – потенциостат; 11 – графопостроитель; 12 – ПК; 13 – емкости для растворов; 14 – многоканальный перистальтический насос

частотой дискретизации 1 раз в секунду. При решении задач мембранного материаловедения для тестирования мембран могут быть использованы следующие параметры ВАХ: наклон омического участка, величина предельного тока и протяженность плато предельного тока, потенциал перехода электромембранной системы в предельное и сверхпредельное состояние. Эти параметры вольт-амперных кривых определяются графическим методом или методом касательных в программе «Microsoft Excel».

В работах [94, 120–123] для выявления взаимосвязи параметров ВАХ с физико-химическими свойствами мембран изучены различные модификации перфторированной мембраны МФ-4СК. При этом использованы разные приемы модифицирования: изменение условий ее химического кондиционирования, введение катионов тетрабутиламмония, полимеризация анилина в перфторированной матрице. Показано, что после термического способа подготовки образцов величина  $i_{np}$  возрастает, а потенциал наступления сверхпредельного состояния смещается в сторону уменьшения (рис. 8.13а). Увеличение  $i_{np}$  можно объяснить возрастанием



**Рис. 8.13.** Вольт-амперные кривые, измеренные в 0,025 М растворе  $H_2SO_4$ , для мембраны МФ-4СК после различных способов кондиционирования и модифицирования полианилином: а) 1 – окислительно-термическое кондиционирование; 2 – солевая подготовка; б) 1 – исходная мембрана МФ-4СК; 2, 3 – композитные мембраны на основе МФ-4СК и полианилина в форме эмеральдина (2) и окисленной форме (3)

влагосодержания мембран после термической обработки, что приводит к возрастанию электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны ( $P^*$ ). Рост обратной диффузии электролита может вызвать некоторое возрастание  $i_{np}$  в соответствии уравнением [124]:

$$i_{np} = \frac{DcF}{(t_i^* - t_i)\delta} + \frac{P^*cF}{l(t_i^* - t_i)} \quad (8.18)$$

где  $D$  и  $c$  – коэффициент диффузии и концентрация раствора электролита;  $t_i$  и  $t_i^*$  – числа переноса противоионов в растворе и мембране соответственно;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Возрастание количества «свободной» воды в объеме мембраны облегчает диссоциацию воды на  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионы на границе мембрана/раствор в электрическом поле и приводит к заметному снижению потенциала наступления сверхпредельного состояния. Для композитных полимерных материалов на основе перфторированной мембраны и полианилина со смешанным ионным и электронным типом проводимости обнаружен эффект существенного смещения потенциала наступления сверхпредельного состояния (рис. 8.13б). При этом наклон омического участка и величина предельного тока для исходной и композитной мембран практически не отличаются. Наблюдаемые эффекты можно объяснить изменением энергетического состояния воды в фазе мембраны из-за ее структурирования вблизи азот-

содержащих ароматических цепей полианилина в наноразмерных транспортных каналах. Способность полианилина к образованию интерполимерных комплексов с сульфогруппами различных мембран хорошо известна в литературе [125]. Имобилизация воды в составе интерполимерного комплекса может являться одной из причин более позднего наступления сверхпредельного состояния, связанного с электролитическим разложением воды в электромембранной системе. Следовательно, параметры ВАХ, как и все электротранспортные свойства, зависят от состояния воды в объеме мембраны.

Таким образом, метод мембранной вольтамперометрии является информативным для исследования электрохимического поведения различных модификаций ионообменных мембран. Эта возможность подтверждена при изучении электрохимического поведения мембран разных структурных типов, а также мембранных материалов после разных способов модифицирования. Так, например, в работах [126,127] установлена взаимосвязь асимметрии вольт-амперных характеристик перфторированных мембран, поверхностно модифицированных полианилином, с асимметрией их диффузионных свойств.

Для того чтобы строго задать толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны и обеспечить ее постоянство по всей площади можно использовать метод вращающегося мембранного диска, обеспечивающий равнодоступность исследуемой поверхности в диффузионном и гидродинамическом отношениях. Применение данного метода позволяет также исключить мешающее влияние на вольт-амперную характеристику соседних мембран. Первая попытка применить метод вращающегося дискового электрода для изучения электромембранных явлений была предпринята в работе [128], установки с вращающимся мембранным диском оригинальных конструкций применялись также в работах [129,130], однако все они имели те или иные конструктивные недостатки, устранить которые удалось авторам [131]. В последнее время авторами [132] разработана установка с вращающимся мембранным диском, позволяющая не только измерять ВАХ, но и фиксировать изменения состава раствора в камерах ячейки, и таким образом определять вклад различных сопряженных эффектов концентрационной поляризации в общий массоперенос через мембрану.

#### **8.7. Физические методы исследования структурной организации мембран**

Установление взаимосвязи между структурой мембран и их транспортными характеристиками необходимо для более глубокого понимания процессов разделения и возможности предсказания типа структур для осуществления конкретного процесса. Размер пор или распределение пор по размерам, свободный объем и кристалличность оказывают существенное влияние на транспортные и разделительные свойства мембран. Для установления строгих количественных соотношений между структурой и свойствами требуется получение достоверной информации о структуре мембран на разных уровнях ее организации. В настоящее время для изучения структуры применяют целый арсенал физических методов, каждый из которых дает информацию о структуре в пределах возможностей приборов, методики эксперимента и расчетных моделей.

Под структурой полимерных материалов понимают взаимное расположение макромолекул в пространстве, внутреннее строение структурных элементов и характер взаимосвязи между ними [133]. В структуре мембран можно выделить макро-, мезо- и микроскопические уровни, которые имеют следующие характерные масштабы структурных элементов: макро – более 50 нм; мезо – от 2 нм до 50 нм (надмолекулярный); микро – менее 2 нм (молекулярный). Эксплуатационные характеристики пористых микро- и ультрафильтрационных мембран определяются размерами пор или распределением пор по размерам и мало зависят от природы полимера. Поэтому методы исследования структуры этих мембран ограничены определением размера пор. Плотные мембраны для газоразделения или первапорации не содержат фиксированных пор, поэтому их транспортные характеристики определяются физическим состоянием полимерного материала мембраны. На проницаемость этих мембран существенное влияние оказывают температура стеклования и степень кристалличности полимера. Эти параметры можно определить с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА), рентгеновской дифракции (или рассеяния), а также спектральных методов (ИК- и ЯМР-спектроскопия). Методы определения физических свойств непористых полимерных мембран, методы анализа их поверхности, а также методы определения размера пор в пористых мембранах (электронная микроскопия, ртутная порометрия, термoporометрия, метод точки пузырька) описаны М. Мулдером [1]. В ряде монографий также рассмотрены физические методы исследования мембран, в том числе и биологических [134–137].

Наиболее сложную структуру имеют ионообменные мембраны. Основная особенность их структурной организации заключается в том, что они являются многофазными системами в результате объединения в полимерной композиции полярных и неполярных компонентов при изготовлении и различной степени гидратации этих компонентов при набухании в воде или равновесном растворе электролита. Понятие их структуры имеет широкий смысловой диапазон и включает в себя распределение пор по размерам, распределение воды по величинам энергии связи с материалом мембраны, степень сшивки ионитов в гетерогенных и композиционных мембранах, характер распределения ионогенных групп по объему, флуктуации плотности, взаимное расположения макромолекул в пространстве. Гетерогенность ионообменных мембран имеет различный характер и обсуждается на разных уровнях: молекулярном, надмолекулярном и макроскопическом [138,139]. Причиной неоднородности на молекулярном уровне является полидисперсность исходных сополимеров, макромолекулы которых отличаются длиной цепей, составом (композиционная неоднородность), формой (молекулярный полиморфизм) [140]; неравномерное распределение и энергетическая неравноценность ионогенных групп в инертной матрице [100;141]. Надмолекулярный уровень неоднородности ионитовых мембран определяется наличием включений или переплетений полимерных сегментов, которые образуют в структуре участки со средним диаметром 5–10 нм. Это включения кристаллитов в мембранах Нафион или МФ-4СК, определяемые рентгеноструктурным анализом [137], или сгущения

чередующихся ионогенных групп с противоположной полярностью в мозаичных мембранах. Последние идентифицированы, например, в блочных сополимерах с типичной ламеллярной структурой с помощью электронного микроскопа или микрозонда. В этом случае устанавливается структура мембран на макроскопическом уровне. Характерные расстояния между фрагментами структуры мембран могут изменяться от 1 и 5–10 нм в перфторированных мембранах до крупномасштабных неоднородностей с характерными размерами 1000 нм в композиционных ионообменных мембранах.

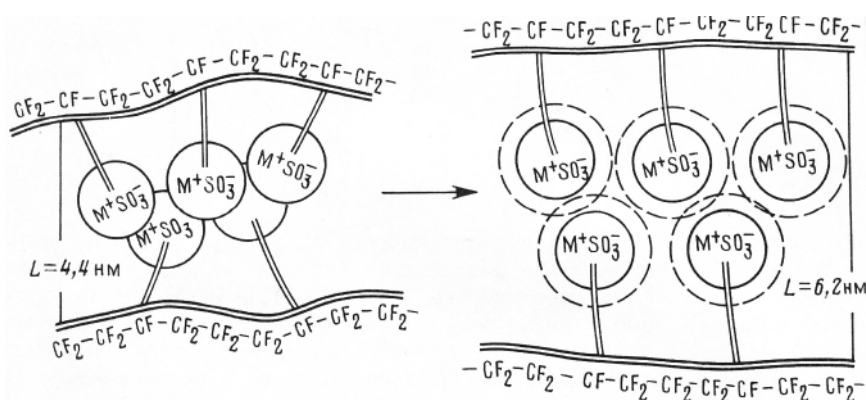
Метод ИК-спектроскопии был одним из первых применен к исследованию ионообменных материалов [142]. В настоящее время этот метод наиболее часто применяется для структурных исследований полимерных мембран, так как позволяет идентифицировать обменные группы, сшивающие группы и отдельные фрагменты матрицы [135–137,143,144]. На основе расшифровки ИК-спектров разработан ряд молекулярных моделей, в центре внимания которых находятся взаимодействия фиксированных групп и противоионов с водой, а также влияние полимерной матрицы на состояние водородных связей. С ростом гидратации мембран ИК-сигнал воды приближается к ее сигналу в жидкой среде. Исследования ИК-спектров мембран Нафион [145] позволили выделить взаимодействия молекул воды с фторуглеродной полимерной цепью. Обработка ИК-спектров позволила оценить долю свободной воды в мембранах, а также охарактеризовать с помощью полос колебаний гидроксильных групп воды соотношение молекул воды в гидратной оболочке катиона и в гидратной оболочке фиксированных ионов [137].

Матрицы высокомолекулярных мембранных материалов, как правило, являются эластичными и в этом состоит одно из их основных достоинств. Это предполагает нахождение всей или значительной части полимера в высокоэластическом состоянии, что существенно ограничивает применимость к ним дифракционных методов исследования. Тем не менее метод рентгенофазового анализа применяется для изучения строения ионитов. Большое число исследований методом рентгеноструктурного анализа в малых углах выполнено для перфторированных мембран. Именно этим методом Гирке в 1977 г. установил кластерный характер морфологии перфторированных мембран Нафион и положил начало интенсивным исследованиям молекулярной структуры этих ионитов [141]. Авторы [146,147] использовали дифракцию рентгеновых лучей под большими и малыми углами для изучения фазового состояния воды в перфторированных мембранах, а также структурных изменений в процессах их омыления и ориентационной вытяжки. В этих работах описана также методика выполнения рентгенографических измерений. Из углового распределения интенсивности рассеяния с учетом длины волны рентгеновского излучения (0,1542 нм [146]) можно определить такие характеристики, как средняя длина периодичности микроструктуры  $L$  и размер областей гетерогенности  $l_c$ . К настоящему времени с использованием дифракции рентгеновских лучей под малыми углами исследована структура промышленных и экспериментальных образцов перфторированных мембран МФ-4СК [137,146]. В аморфных участках гидратированных мембран обнаружен малоугловой реф-



лекс с периодом  $L = 4,3$  нм, который обусловлен рассеянием рентгеновских лучей на кластерах гидратированных ионообменных групп. В воздушно-сухих образцах  $L = 2,7$  нм. Авторами установлено слоевое строение системы кластеров в набухшей мембране, которое количественно характеризуется средней периодичностью структуры. Параметр  $L$  включает две длины боковых цепей и два поперечных размера макромолекулы пертетрафторэтилена. Характеристические размеры структурных областей мембран, получаемые методом рентгеноструктурного анализа, используют при формировании модельных представлений мембран на молекулярном и надмолекулярном уровне [137,148–150]. Этим же методом установлены морфологические изменения в мембранах Нафион после жестких режимов мембранного электролиза [75]. В работе [62] выполнено комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью. Как видно из рис. 8.14, при увеличении влагоемкости  $n_m$  от 12 до 36 моль  $H_2O$ /моль  $SO_3^-$  параметр  $L$  возрастает от 4,4 до 6,2 нм, что сопровождается увеличением диффузионной и электроосмотической проницаемости этих мембран (рис. 8.5, 8.8).

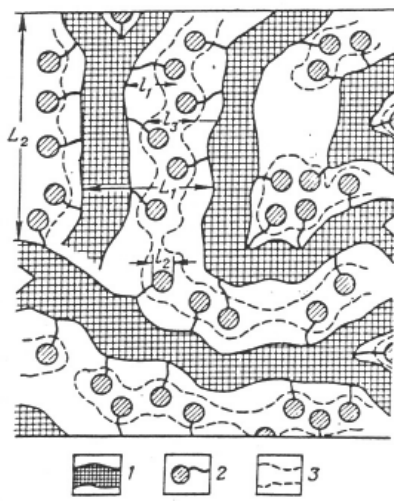
В методах магнитного резонанса образец подвергается воздействию постоянного магнитного поля  $H_0$  и переменного магнитного поля  $H_1$ , приложенного в направлении, перпендикулярном  $H_0$ . Явление магнитного резонанса заключается в поглощении энергии переменного магнитного поля системой ядерных (ЯМР) или электронных (ЭПР) спинов при определенных значениях частоты переменного поля  $H_1$ , и величины намагниченности постоянного магнитного поля  $H_0$ . В ионообменных материалах обычно наблюдают ЯМР на протонах воды и ядрах щелочных металлов и ЭПР, связанный с присутствием парамагнитных ионов или стабильных свободных радикалов в полимере [143]. Однако в связи с тем, что функциональные свойства мембран в значительной мере определяются состоянием воды в их структуре, большая часть работ посвящена изучению спектров



**Рис. 8.14.** Схематическое изображение модели кластерной фазы перфторированных мембран с низкой (а) и высокой (б) влагоемкостью [62]

протонного магнитного резонанса (ПМР). В работе [137] обобщены результаты применения ЯМР высокого разрешения для оценки состояния гидратированных ионов и выявления природы избирательного переноса ионов щелочных металлов в перфторированных мембранах, а импульсных методов ЯМР – для изучения особенностей элементарных стадий диффузионных перемещений молекул воды в этих мембранах. Применение различных модификаций резонансных методов [75,135;137,143] позволяет глубже проникнуть в механизм формирования ион-дипольных ассоциатов, кластеров и оценить характеристические размеры гидратных структур или кинетические характеристики переноса ионов и молекул воды в мембранах. Некоторые результаты использования метода ЯМР на различных ядрах применительно к ионообменным мембранам описаны в разделе 8.1, посвященном их строению.

Применение резонансных методов в комплексе с методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии оказалось плодотворным для получения разносторонних сведений о микроструктуре перфторированных мембран. На рис. 8.15 приведена обобщенная модель структуры аморфной части гидратированной сульфокатионитовой мембраны на фторуглеродной матрице, содержащая ряд геометрических размеров кластеров и гидрофильных каналов, полученных перечисленными методами. Эта модель использована для формирования теории переноса через мембраны с разным влагосодержанием, а также с модифицирующим слоем на поверхности [137].



**Рис. 8.15.** Модель структуры аморфной части перфторированной сульфокатионитовой мембраны [137]: 1 – фторуглеродная матрица; 2 – гидратные комплексы; 3 – каналы переноса ионов и воды

Количество воды, сорбированной ионитом, ее распределение в трехмерном полимерном каркасе определяет структурные, механические, термодинамические и электрохимические свойства мембран. Исследование состояния воды в мембранах позволяет выделить несколько структурных типов воды: связанную (незамерзающую) воду; капиллярно-конденсированную, состоящую из свободной и пограничной, или промежуточной воды в микропорах, а также кластерную воду, заполняющую микрообъемы между надмолекулярными образованиями [135,151]. Для пористых стекол и ацетатцеллюлозных мембран в работе [135] обосновано значение критического радиуса пор менее 4–5 нм, меньше которого вода в любом теле находится в связанном состоянии за счет действия поверхностных сил. Подобная ситуация возможна и в ионообменных мембранах, что подтверждено данными, полученными методом ДСК в ряде работ [135,152]. Методы ДСК и ДТА позволяют изучать не только состояние воды в мембранах, но и термические переходы и химические реакции в полимерном образце [1,153]. В методе ДСК измеряется энергия, которую необходимо подвести, чтобы компенсировать различия в температуре между образцом и эталоном, а в методе ДТА регистрируются различия температуры между образцом и эталоном в процессе нагрева или охлаждения. Из полученных кривых можно определить температуру стеклования и степень кристалличности полимера. Переходы первого рода (кристаллизация и плавление) проявляются как узкие пики, площадь которых пропорциональна изменению энтальпии в результате перехода в полимере. Степень кристалличности определяется по площади пика, соответствующего плавлению, отнесенной к единице массы полимера. Стеклование является фазовым переходом второго рода, который проявляется в сдвиге базовой линии, вызванном изменением теплоемкости. Температура стеклования определяется методом экстраполяции кривых или точки перегиба кривой ДСК. В работе [154] методы ДСК (от -90 до +310°C) и термогравиметрического анализа (ТГА) применены для исследования модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК. Авторами обнаружено смещение температуры эндотермического пика после полимеризации анилина в поверхностных слоях мембраны, что свидетельствует о более прочной связи воды с материалом мембраны. Таким образом, результаты ТГА подтвердили большую термостабильность модифицированного образца по сравнению с исходной мембраной в широком интервале температур.

Несмотря на то, что физические методы исследования применяются в основном для изучения структуры перфторированных мембран, анализ молекулярных моделей для мембран этого типа полезен для понимания структуры других мембран, а многие количественные параметры согласуются с параметрами, полученными для мембран на углеводородной полимерной основе.

### 8.8. Характеристики пористой структуры мембран

Пористая структура является типичной для большинства типов мембран и определяет их транспортные свойства. Поэтому ее описание, пожалуй, является

одним из наиболее важных аспектов их характеристики. В настоящее время известно много методов установления эффективных размеров порового пространства для различных полимерных материалов. Для микрофильтрационных мембран, являющихся пористыми объектами, такую информацию достаточно легко получить методами сканирующей электронной микроскопии, точки пузырька, ртутной порометрии, измерения проницаемости [1]. Ультрафильтрационные мембраны также могут рассматриваться как пористые мембраны, однако их структура является более сложной из-за наличия на пористой подложке тонкого верхнего слоя, обеспечивающего селективность мембраны. В связи с малым размером пор в селективном слое разрешение обычного сканирующего микроскопа может быть недостаточно для надежного определения их радиуса. По этой же причине нельзя использовать методы точки пузырька и ртутной порометрии, требующих приложения высоких давлений, которые могут вызвать разрушение мембраны. Поэтому для определения структурных характеристик ультрафильтрационных мембран используют методы адсорбции-десорбции газов, термoporометрии, измерения задерживания частиц различного размера, просвечивающей электронной микроскопии [1].

При обсуждении структурных свойств ионообменных мембран термин «пора» является чисто условным понятием, так как имеет смысл некоторого среднестатистического размера каналов или полостей, беспорядочно распределенных в трехмерном полимерном каркасе. Пористость ионообменных мембран проявляется в виде дефектов на границах между гидрофильными и гидрофобными компонентами или как включения областей с низкой концентрацией фиксированных зарядов (межгелевые промежутки), причем количество и объем пор может возрастать от повторяющихся циклов набухания и высушивания или под влиянием температурно-токовых воздействий. Впервые представления о порах в ионитах были введены в [155].

Классическим методом определения размеров пор в ионитах является последовательное проведение реакции ионного обмена с ионами тетраалкиламмония или сорбции органических красителей, имеющих стабильные размеры в пределах от 0,2–0,4 до 1,5–3,0 нм [156,157]. Этим методом установлено, что гелевые иониты на полистирольной основе имеют размеры полостей от 0,6 до 3,0 нм, зависящие от количества сшивающего агента. Методами электронной и оптической микроскопии, основанными на визуальном определении размеров контрастных областей в порах ионитов, обнаружены поры надмолекулярных и макроскопических размеров диаметром от 20 до 700 нм [158,159]. Для получения порометрической кривой сухих ионитов применяют методы ртутной порометрии, эталонной порометрии с неполярными органическими растворителями, инклюдирования растворителей [1,151,152,160–163].

В работе [152] описаны различные методы исследования структурной неоднородности мембран, в том числе метод инклюдирования, позволяющий сохранить структуру набухших полимеров. Этот метод основан на последовательном вытеснении из фазы полимера жидкостей с уменьшающимся сродством к полимеру и увеличивающейся летучестью. При этом фиксация внутренней поверхности набухших мембран и их пористой структуры может достигаться путем замены по-

глощенной воды изопропиловым спиртом с последующим его удалением перед исследованием процесса сорбции парами четыреххлористого углерода. Четыреххлористый углерод не образует водородных связей с полимерной матрицей и имеет молекулы незначительного объема, что обеспечивает доступность молекул сорбата в микропоры. Однако сорбционный метод не позволяет оценить размер и долю крупных пор, в которых затруднен процесс капиллярной конденсации. Использование способа инклюдирования при подготовке набухших ионообменных мембран для исследования методом сорбции имеет также ограничения, связанные с трудностью подбора жидкостей, замещающих рабочую среду.

Для анализа пористости твердых тел авторами [164] разработан метод динамической десорбционной порометрии. По принципу действия данный метод можно отнести к квазиравновесным адсорбционно-структурным методам. Он основан на анализе кинетики сушки образца, проводимой в квазиравновесных условиях, которые обеспечиваются ограничением скорости испарения из ячейки с образцом. В изотермических условиях через некоторое время в ячейке с пористым образцом, предварительно пропитанным смачивающей жидкостью, устанавливается квазистационарное распределение парциального давления пара жидкости, определяемое соотношением скоростей испарения жидкости из образца, массообмена внутри ячейки и удаления паров из ячейки. Относительное давление водяного пара над образцом в ячейке определяется по уравнению [164]:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{w}{w_0} \quad (8.19)$$

где  $p_0$  – парциальное давление насыщенного водяного пара при 298 К;  $p$  – текущее парциальное давление водяного пара;  $w_0$  – скорость испарения чистой воды;  $w$  – текущая скорость испарения воды. Таким образом, можно получить изотерму десорбции жидкости из анализируемого образца путем измерения равновесной кривой кинетики сушки.

В работе [165] данный метод адаптирован для изучения процессов десорбции воды из гидрофильных полимеров и получены подробные изотермы десорбции воды в системах сшитый гидрофильный полимер – вода в интервале относительных давлений пара  $p/p_0$  1,0–0,05. Исследовано влияние природы полимерной цепи, полярной группы, а также количества и природы сшивающего агента на свойства воды в гелях полистирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ); полиметакрилата, сшитого ДВБ; полиакриламида, сшитого N,N'-метилбисакриламидом и поливинилового спирта, линейного и сшитого эпихлоргидрином. Показано, что все изотермы десорбции воды, полученные методом динамической десорбционной порометрии, совпадают с изотермами сорбции, полученными изопиестическим методом для этих же полимеров. Однако при использовании данного метода необходимо строго контролировать точность поддержания температуры, барометрическое давление, исключить вариации нуля весов, изолировав их от вибрации и статического электричества, имеется также определенная сложность в обработке результатов.

Наиболее информативным для изучения пористой структуры различных материалов является метод контактной эталонной порометрии, разработанный Ю.М. Вольфовичем в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина [160,166]. В работах [167–169] обосновано применение этого метода для изучения структурных характеристик полимерных ионообменных мембран. Данный метод позволяет получать обширную информации о структурно-сорбционных свойствах мембран: интегральные и дифференциальные кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам в максимально широком их диапазоне ~ от 1 до  $3 \cdot 10^5$  нм, распределение жидкости по величинам энергии связи с материалом, краевой угол смачивания и его зависимость от радиуса пор. Измеряя порометрическую кривую в различных жидкостях, например, в октане и воде, можно выделить объем гидрофильных и гидрофобных пор в общей пористости мембраны.

Сущность метода эталонной порометрии заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом, например методами ртутной порометрии (для эталонов из скелетного никеля) или капиллярной конденсации (для эталонов из силикагеля и металлокерамики). Изменение количества жидкости в образцах осуществляется путем испарения, для контроля установления капиллярного равновесия один из эталонов размещается у открытой поверхности комплекта, а другой – у закрытого торца (рис. 8.16). Состояние капиллярного равновесия достигается за счет потоков жидкости, обусловленных наличием градиентов потенциала влагопереноса: капиллярного давления  $P^k$ , относительной влажности  $p/p_0$ , энергии связи жидкости с пористым материалом  $A$ . Все потенциалы влагопереноса связаны с радиусом поры  $r$  уравнением Кельвина:

$$r = -\frac{2\sigma V_m \cos \Theta}{RT \ln(p / p_0)}, \quad (8.20)$$

или уравнением Лапласа:

$$r = -2\sigma \cos \Theta / P^k, \quad (8.21)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение  $\Theta$  – краевой угол смачивания;  $V_m$  – мольный объем жидкости;  $p$  – парциальное давление пара адсорбата;  $p_0$  – давление насыщенного пара адсорбата.

Энергия связи жидкости с материалом связана с радиусом пор соотношением:

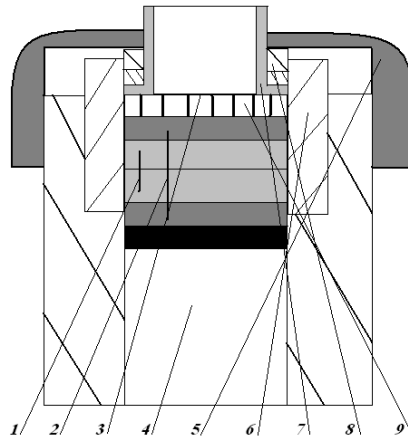
$$A = 2V_m \sigma \cos \frac{\Theta}{r}. \quad (8.22)$$

Таким образом, понятие радиуса поры приобретает смысл эффективной величины, отражающей термодинамику сорбции-десорбции влаги в образцах. Поэтому величину  $r$  можно использовать в качестве фактора очередности заполнения или освобождения пор от жидкости. Полученная при этом кривая распределения

пор по радиусам не зависит от того, какой конкретно потенциал влагопереноса использовался для построения эталонной кривой. Преимуществом метода является возможность получения кривых распределения объема эффективных пор по радиусам в гидратированном состоянии, которое отвечает условиям эксплуатации ионитовых мембран.

Для выполнения условия капиллярного равновесия испарение жидкости осуществляется только при нахождении всех образцов в комплекте через открытую поверхность (рис. 8.16). После удаления путем испарения определенного количества жидкости комплект разбирается, эталоны и мембраны быстро раскладываются по индивидуальным бюксам и взвешиваются, после чего для каждого образца рассчитывается текущее значение влагосодержания, равное объему пор  $V$ , ( $\text{см}^3/\text{г}$ ). С помощью порометрической кривой для эталона определяется величина радиуса пор  $r$  (нм), соответствующая данному значению  $V_r$ , поскольку образцы находятся в состоянии капиллярного равновесия. Все указанные операции повторяются до практически полного испарения всей жидкости из исследуемых образцов. По полученным с помощью эталонов значениям  $r$  и соответствующим значениям  $V_r$  для каждого из исследуемых образцов строится порометрическая кривая в координатах:  $V - \lg r$ . Из порометрических кривых распределения воды в мембране по эффективным радиусам пор можно рассчитать величину внутренней удельной поверхности  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ):

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left( \frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dV}{r} \quad (8.23)$$



**Рис. 8.16.** Прижимное устройство для измерения порометрических кривых мембран: 1-исследуемые образцы; 2 – эталоны; 3 – открытая поверхность комплекта; 4 – корпус; 5 – накидная гайка; 6 – центрирующее кольцо; 7 – втулка; 8 – набор колец для создания зазора; 9 – фильтра (диск с отверстиями)

Нижний предел интегрирования соответствует 1 нм, это значение является нижней границей применимости метода эталонной порометрии, как и метода капиллярной конденсации. В связи с тем, что определяющий вклад в величину  $S$  вносят микропоры с радиусом менее 1 нм, их вклад приблизительно оценивается по формуле:

$$S_2 = \frac{2 \cdot V_{r=1}}{r} \quad (8.24)$$

где  $V_{r=1}$  – объем пор с радиусом менее 1 нм. Общая площадь внутренней удельной поверхности складывается из этих двух слагаемых:  $S = S_1 + S_2$ . Для ионообменных мембран полученное значение  $S$  вместе с величиной обменной емкости  $Q$ , можно использовать для расчета среднего расстояния  $L$  между фиксированными группами по межфазной поверхности по формуле:

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}} \quad (8.25)$$

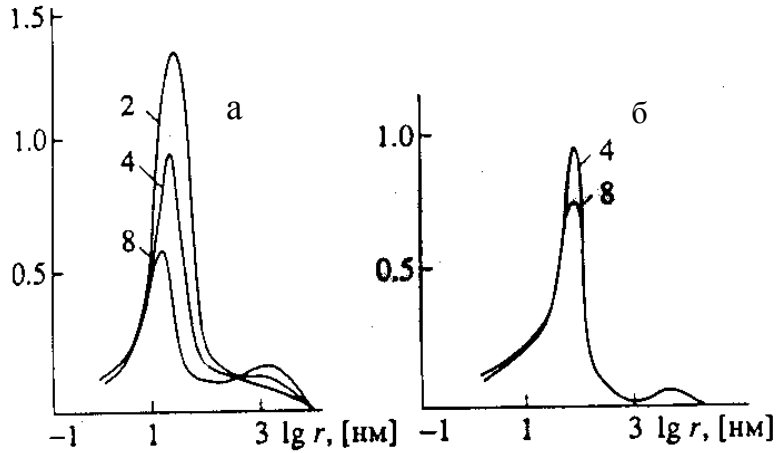
где  $Q$  – обменная емкость мембраны,  $N_A$  – число Авогадро.

К настоящему времени с помощью метода эталонной порометрии получена обширная информация о распределении воды в структуре гетерогенных ионообменных мембран в зависимости от различных факторов: природы и степени сшивки полимерной матрицы, пористости исходных ионообменных смол, природы фиксированных групп и противоионов; оценена степень деградации мембран после замораживания, стерилизации и ряда других факторов [45,170–174]. На рис. 8.17 представлены порометрические кривые для мембран МК-40 и МК-41 на основе сульфо- и фосфорнокислотных катионитов соответственно с разной степенью сшивки полистирольной матрицы дивинилбензолом (ДВБ). Максимум в области крупных пор с эффективным радиусом порядка  $10^3$  нм наблюдается для всех образцов и соответствует полостям между частицами смолы и полиэтиленом. С точки зрения материала эти поры составляют вторичную структуру (или макроструктуру) гетерогенной мембраны. Поры с радиусом от 1,5 до 100 нм образуют первичную структуру (или микроструктуру), которая имеется и в мембране, и в исходной смоле, поэтому именно в этой области наблюдаются различия в порометрических кривых, связанные с разным количеством кросс-агента.

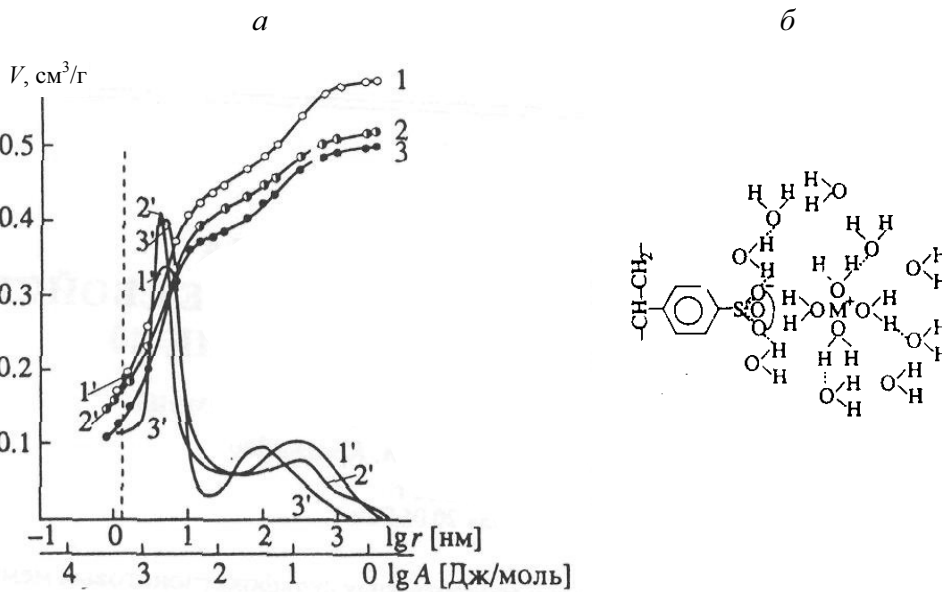
Как видно из рис. 8.18, в ионообменных мембранах сохраняется известное различие между ионами щелочных металлов по их воздействию на подвижность молекул воды: вблизи  $Li^+$  вода сильно иммобилизована и структурирована, для  $Na^+$  и  $K^+$  эти эффекты ослаблены. В результате,  $Li^+$ -форма мембраны обладает максимальным влагосодержанием и соответственно большим объемом порового пространства, что отражается на порометрических кривых.

Метод контактной эталонной порометрии применим не только для гетерогенных мембран, имеющих характерную  $S$ -образную изотерму десорбции воды с ши-





**Рис. 8.17.** Дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор для катионитовых мембран МК-40 (а) и МК-41 (б). Цифры у кривых соответствуют количеству ДВВ (%) в исходной смоле

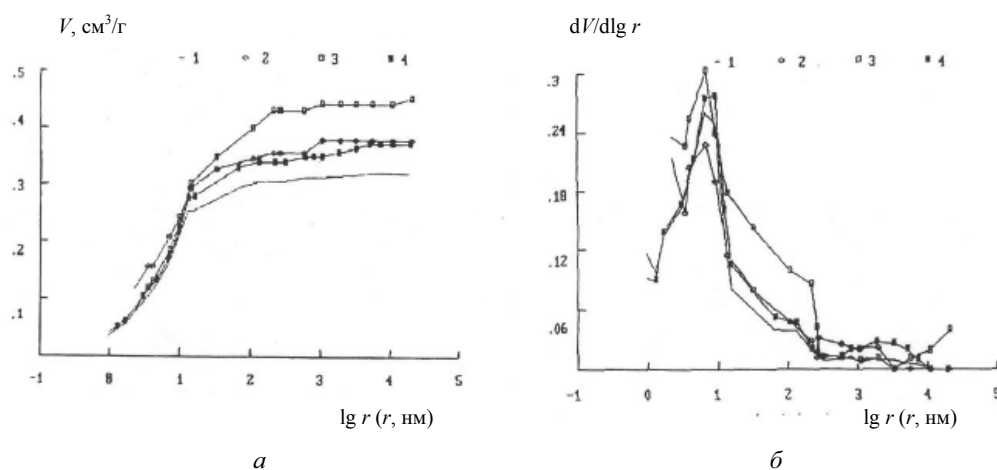


1, 1' –  $\text{Li}^+$ , 2, 2' –  $\text{Na}^+$ , 3, 3' –  $\text{K}^+$

**Рис. 8.18.** Интегральные (1–3) и дифференциальные (1'–3') кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембране МК-40 с противоионами щелочных металлов (а) и схематическое изображение ион-дипольного ассоциата гелевой фазы сульфокатионитовой мембраны (б)

роким спектром эффективных радиусов пор, но также и для гомогенных мембран МФ-4СК и Nafion [175–177], имеющих существенно меньшее влагосодержание и более узкий диапазон радиусов пор. На рис. 8.19 представлены порометрические кривые серии перфторированных мембран, из которых следует, что в их структуре есть полости с эффективным радиусом около 50 нм, которые содержат внутренний раствор, не входящий в состав фазы водных кластеров. Эти данные согласуются со значениями модельного параметра  $f_2$ , который отличается от нуля для перфторированных мембран.

Авторами [172] выполнен анализ порометрических данных в рамках представлений о свободной и связанной воде в ионитах, что позволило выделить гидратную емкость гелевой фазы, оценить гидратные числа противоионов и охарактеризовать гидратные структуры ион-дипольных ассоциатов, т.е. определить микроскопические характеристики гидратации в структуре ионитов. Рассчитанная из порометрических кривых объемная доля свободной воды, содержащейся в макропорах, имеет приблизительно тот же смысл, что и параметр структурной неоднородности  $f_2$  при моделировании мембраны в виде двухфазной системы (глава 7). В работе [174] выполнен сравнительный анализ порометрических кривых сульфокатионитовых мембран на основе углеводородной и перфторированной матрицы, а также композиционных волокнистых материалов, сочетающих волокнистый наполнитель и ионообменную матрицу. Установлена корреляция между ионной селективностью мембранных материалов и их пористой структурой: чем больше доля объема пор в фазе геля (с радиусом менее 100 нм) в суммарном объеме гидрофильных пор (параметр  $\frac{V_{гель}}{V_0}$ ), тем выше числа переноса противоионов в этих мембранах.

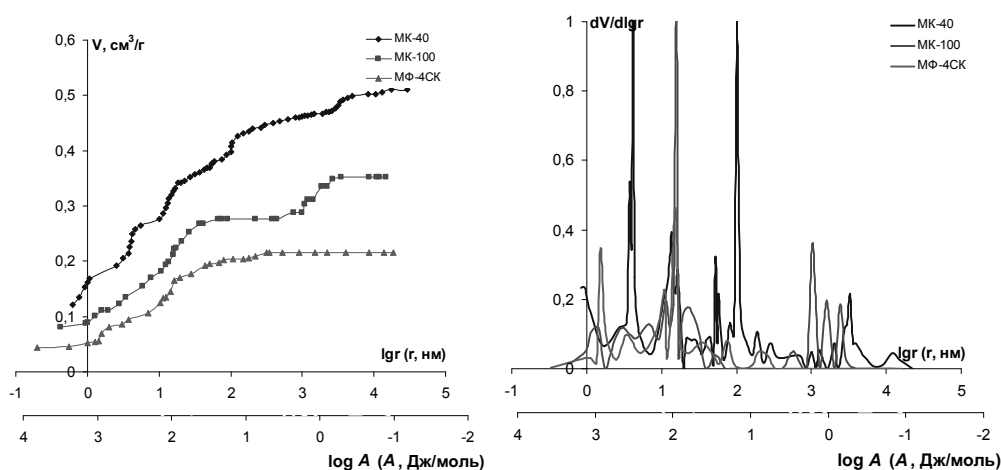


**Рис. 8.19.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в перфторированных мембранах МФ-4СК (1), Нафлон-112 (2), Нафлон-115 (3), Нафлон-117 (4) [176]

На рис. 8.20 представлены порометрические кривые в интегральном и дифференциальном виде для трех сульфокатионитовых мембран: гетерогенной МК-40, гомогенной МФ-4СК и интерполимерной МК-100. Из рисунка видно, что наибольшая суммарная пористость (параметр  $V_0$ ) у гетерогенной мембраны МК-40. В этом случае и структура мембраны гетеропористая, а наличие крупных пор с радиусом более  $10^3$  нм обусловлено дефектами в структуре, которые образуются между частицами смолы и полиэтиленом при изготовлении мембраны.

В табл. 8.4 представлены структурные характеристики, рассчитанные из порометрических кривых. Из таблицы видно, что объем макропор, заполненных свободной водой (параметр  $V_{своб}$ ) в этой мембране наибольший, а ее селективность (параметр  $\frac{V_{сеть}}{V_0}$ ) – наименьшая. Самая низкая суммарная пористость у мембраны МФ-4СК, что согласуется с результатами независимого определения влагосодержания мембран ( $W, \text{г}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{г}_{\text{H}}$ ) по стандартной методике [178].

Как видно из дифференциальной кривой, макропоры с радиусом более 160 нм в этой мембране отсутствуют. Для интерполимерной мембраны МК-100 характерно наличие пор с эффективным радиусом 0,67–70 нм, соответствующее энергии связи воды с материалом порядка 5 Дж/моль, и достаточно крупных пор или дефектов с эффективным радиусом 1000–3000 нм, соответствующее энергии связи воды с материалом порядка 100 Дж/моль. Эти результаты согласуются с данными авторов [179], обнаруживших методом ЯМР наличие в мембране МК-100 молекул воды с коэффициентами самодиффузии, отличающимися на порядок ( $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ).



**Рис. 8.20.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор и энергиям связи для сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы

Таблица 8.4

## Структурные характеристики мембран с разной полимерной матрицей

	$V_{\theta}, \frac{\Gamma_{H_2O}}{\Gamma_c}$	$Q, \frac{MГ-ЭКВ}{\Gamma_H}$	$W, \frac{\Gamma_{H_2O}}{\Gamma_H}$	$n_m, \frac{MOЛЬ H_2O}{MOЛЬ SO_3^-}$	$S, M^2/\Gamma$	$L, NM$	$V_{своб}$	$\frac{V_{гель}}{V_0}$
МК-40	0,54	1,67	0,35	11,64	421	0,52	0,27	0,78
МК-100	0,35	1,59	0,26	9,08	260	0,52	0,17	0,79
МФ-4СК	0,21	0,70	0,17	10,98	167	0,59	0,09	0,95

Высокая чувствительность метода эталонной порометрии к различным факторам позволяет применить его для изучения структурных характеристик новых мембранных материалов и модифицированных мембран. На рис. 21а представлены порометрические кривые мембраны МФ-4СК до и после синтеза полианилина в ее матрице [45,94,180]. Для образца, синтез полианилина в котором осуществлялся в течение 30 суток, наблюдается появление пика в области крупных пор порядка  $10^4$  нм (10 мкм), что соответствует энергии связи воды с материалом мембраны не более 1 Дж/моль. Эта слабосвязанная вода в первую очередь удаляется при высушивании мембраны, так как она, по-видимому, расположена на поверхности, микрогетерогенность которой согласно данным атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии усиливается в результате синтеза полианилина.

Наблюдаемый на рис. 8.22 переход от наноразмерных фибрилл полианилина (5ч. синтеза) к зернистым образованиям (1–30 суток) приводит к увеличению

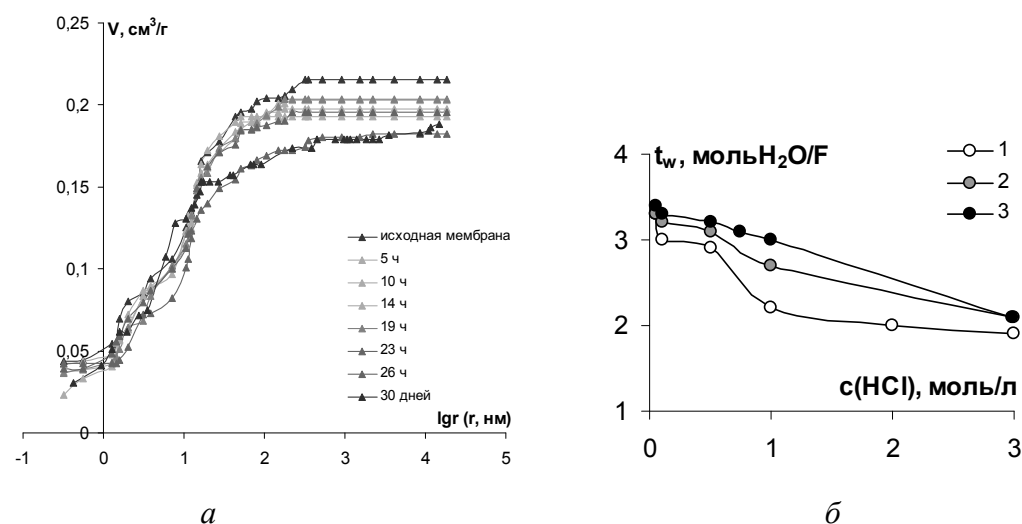
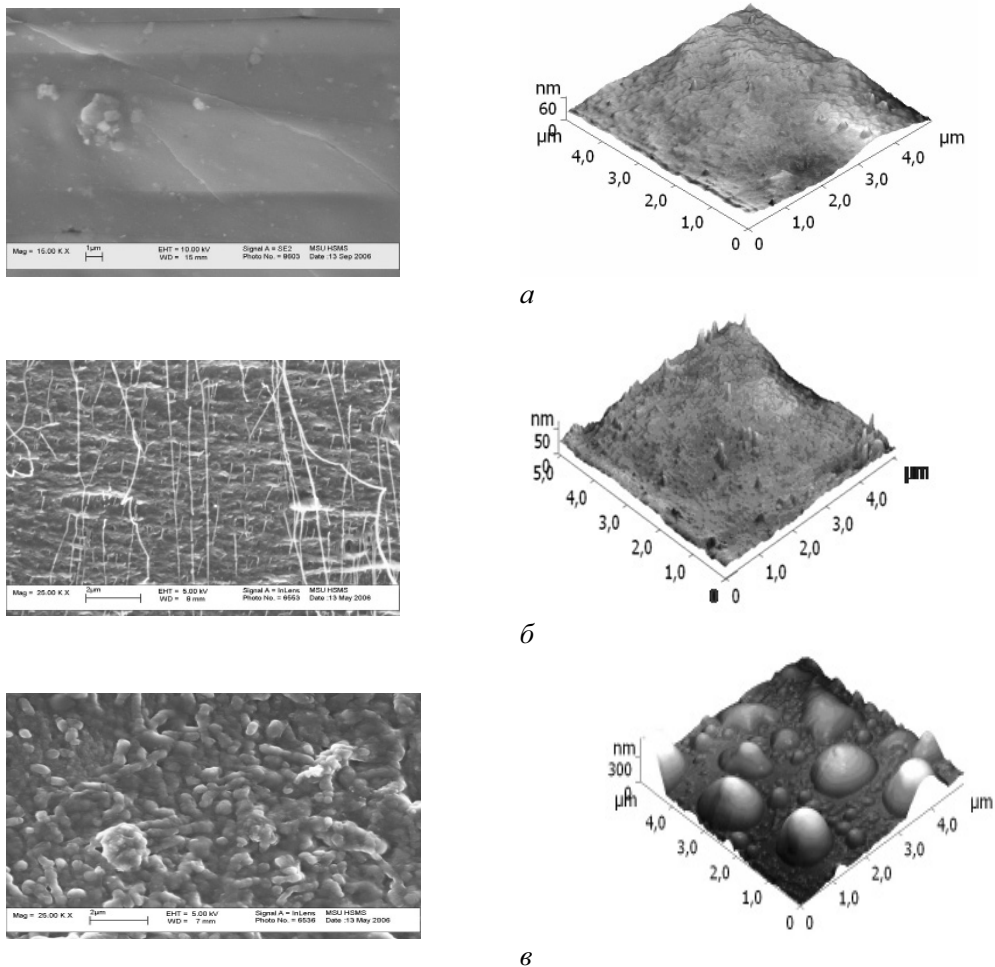


Рис. 8.21. Интегральные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор (а) и числа переноса воды (б) для мембран МФ-4СК (1) и композитов: 2 – МФ-4СК/ПАН (5 ч. синтеза), 3 – МФ-4СК/ПАН (30 суток синтеза).

числа переноса воды (рис. 8.21б), обнаруженного при изучении электроосмотических свойств этой серии образцов [181]. Таким образом, на примере перфторированной мембраны МФ-4СК, модифицированной добавками полианилина, установлена корреляция между структурными параметрами и электротранспортными свойствами модифицированных мембран. Следовательно, комплекс структурных характеристик мембранных материалов, полученных методом эталонной порометрии, вместе с результатами измерения их макрокинетических характеристик можно использовать для оценки эффективности модифицирования перфторированных ионообменных мембран.



*a* – МФ-4СК, *б* – МФ-4СК/ПАн 5 сут; *в* – МФ-4СК/ПАн 30 сут. синтеза соответственно

**Рис. 8.22.** СЭМ микрофотографии поперечных срезов (слева) и АСМ изображения поверхности мембран (справа)

Ряд расчетных уравнений предложен для оценки эффективных радиусов пор в набухших ионитовых мембранах на основе экспериментов по различным видам проницаемости: диффузионной, электроосмотической, гидродинамической [75,182]. Эти соотношения указывают на необходимость учета структурных свойств мембран в механизме транспортных явлений. Для установления корреляции между структурой и электрохимическим поведением мембран эта информация является особенно ценной, так как отражает энергетические характеристики состояния воды в мембранной структуре.

### Заключение

Для получения воспроизводимых результатов при экспериментальных исследованиях характеристик мембранных материалов необходима их подготовка. Образцы, не прошедшие специальной обработки, могут содержать различные примеси, преимущественно органической природы, и имеют пространственную сетку нестабильной структуры [183]. При переработке растворов пищевых производств, лекарственных препаратов, а также при получении ультрачистой и апиrogenной воды мембранными методами десорбция этих компонентов в воду является недопустимой. Особенно важен выбор условий кондиционирования для ионообменных мембран. Гетерогенные мембраны обычно готовятся к исследованию путем последовательной обработки растворами солей, кислот или щелочей [184]. Структура и свойства перфторированных мембран очень чувствительны к условиям их подготовки. Применяя для этой цели выдерживание мембран в растворах NaCl при комнатной температуре или используя химико-термический способ, предполагающий последовательное кипячение мембран в растворе азотной кислоты, перекиси водорода и дистиллированной воде, можно получить «сжатую» и «расширенную» структуру этой мембраны соответственно [185]. Структурные свойства и электротранспортные характеристики этих образцов будут существенно различаться. Поэтому необходимо указывать способ химического кондиционирования мембран перед их исследованием.

Характеристики мембран, определенные вышеописанными методами, не всегда эквивалентны их свойствам в реальном процессе. Например, потоки через ультрафильтрационные мембраны, применяемые в пищевой и молочной промышленности, обычно составляют менее 10% от потока чистой воды [1]. При использовании микрофильтрационных мембран различия в потоках очищаемых сред и воды могут быть еще большими, что связано с явлениями концентрационной поляризации и отложением осадков на мембране. Для ионообменных мембран также наблюдается изменение электротранспортных характеристик в процессе электродиализа, причиной которых могут быть явления, протекающие в камерах электродиализатора из-за наличия мембранных пар [43]. Таким образом, на характеристики мембран влияют условия их эксплуатации, что необходимо учитывать при выборе методов исследования мембран.

### Литература

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 513 с.
2. Мембраны и мембранная техника: Каталог. Черкассы 1988. 32 с.
3. Полимерные мембраны Владипор: Каталог. Владимир. 1998. 17 с.
4. Технологии микрофльтрации жидкостей и газов: Каталог. Владимир. 2007. 34 с.
5. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ. 1977. 32 с.
6. Neosepta. Ion-exchangemembranes. Tokuyama Soda Co. Ltd. 1979. 25 p.
7. Aldrich. Germany Catalogue. Handbook of Fine Chemicals. 1999–2000. P.1225.
8. Ionics. Bulletins. Cation-Transfer Membranes. Anion-Transfer Membranes. USA, Watertown: Ionics, Incorporated. 1990. 4 p.
9. Selemion. Ion-exchange membranes. Japan: Asahi Glass Co. 1984. 18 p.
10. Data Sheet Membrane, RALEX MEGA. Czech Republic. 2005.
11. Miller I.F. // Techn. Electrochem. N.Y. 1978. V. 3. P. 437–487.
12. Kedem O., Perry M. // J. of Membrane Sci. 1983. V. 14. P. 249–262.
13. Membrany i membranowe techniki rozdialu. Praca zbiorowa pod redakcja A.Narebskiej. – Torun. 1997. 466 p.
14. Paterson R., Gardner C. // J. Chem. Soc. (A). 1971. P.2254–2261.
15. Buvet R., Buvet D., Hafsi M. Actes du symposium international sur les membranes et procedes a membranes denses fonctionnalisees. Pont-a-Mousson. France. 1991. P.3\*1.
16. Auclair B., Nikonenko V., Larchet C., Metayer M., Dammak L. // J. of Membrane Sci. 2002. V.195. P.89–102
17. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
18. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Кононенко Н.А. // Электрохимия. 1996. Т.32. № 2. С.173–182.
19. Kedem O. // J. of Membrane Sci. 2002. V. 206. P. 333–340.
20. Meares P. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1970–1974.
21. Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Мембраны. 1999. № 1. С.15–46.
22. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука. 1991. 336 с.
23. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
24. Иванов-Шиц А.К., Мури И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та. 2010. Т.1, 2.1000 с.
25. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С.1403–1414.
26. Sistat Ph., Pourcelly G. // J. Membr. Sci. 1997. V.123. P.121–131.
27. Бобрешова О.В., Голицын В.Ю., Кулинцов П.И., Лакеев С.Г., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 4. С.538–541.

28. Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Balavadze E.M. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 101. P.1–12.
29. Park J.-S., Choi J.-H., Woo J.-J., Moon S.-H. // *J. ColloidInterfaceSci.* 2006. V. 300. P.655–662.
30. Мешечков А.И., Демина О.А., Гнусин Н.П. // *Электрохимия.* 1987. Т. 23. С.1452–1454.
31. Вольфович Ю.М., Хозяинова Н.С., Елкин В.В., Березина Н.П., Ивина О.П., МазинВ.М. // *Электрохимия.* 1988. Т.24. № 3. С. 344–351.
32. Pourcelly G., Sistas Ph., Chapotot A., Gavach C., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 110. P.69–78.
33. StrathmannH. Ion-exchangemembraneseparationprocesses. Membrane Science and Technology Series, 9. Elsevier. 2004. 348 с.
34. Жарменов А.А., Журинов М.Ж. Полимерные ионитовые мембраны в гидроэлектрометаллургии. Алма-Ата: Наука. 1988. 111 с.
35. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во Воронеж.ун-та. 1989. 176 с.
36. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука. 1972. 200 с.
37. Глазкова И.Н., Глухова Л.П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.:ЦНИИАтоминформ. 1981. 96 с.
38. Гнусин Н.П., Березина Н.П. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т.69. № 12. С.2130–2133.
39. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П. // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. № 3. С. 328–335.
40. Астафьев Е.А., Лысков Н.В. Электрохимические методы исследования материалов для электрохимических устройств. Методическое пособие по использованию электрохимических методов для тестирования топливных элементов с протонообменными полимерными мембранами / Под ред. Ю.А.Добровольского. – Черногловка. 2010. 64 с.
41. Дворкина Г.А., Мешечков А.И., Гнусин Н.П., Заболоцкий В. // *Электрохимия.* 1984. Т.20. №1. С.85–89.
42. Шапошник В.А., Емельянов Д.Е., Дробышева И.В. // *Коллоидный журн.* 1984. Т.46. №4. С.819–822.
43. TanakaYoshinobu. Ionexchangemembraneelectrodialysis: fundamentals, desalination, separation. NewYork: NovaSciencePublishers, Inc. 2010. 308 p.
44. ГнусинН.П., ДеминаО.А., МешечковА.И., ТурьянИ.Я. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 2. С. 1525–1529.
45. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2008. V. 139. P. 3–28.
46. ИвинаО.П., ШохманМ.Я., БерезинаН.П., КоноваленкоВ.В., НедилькоТ.В. // *Журн.физ.химии.* 1992. Т. 66. № 10. С. 2758–2762.
47. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Мешечков А.И. // *Электрохимия.* 1988.Т.24. №3. С.364–368.



48. Gavach C., Pamboutzoglou G., Nedyalkov N., Pourcelly G. // *J. of Membrane Sci.* 1989. V. 45. P.37–53.
49. Pourcelly G., Lindheimer A., Pamboutzoglou G., Gavach C. // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 259. P.113.
50. Pourcelly G., Oikonomou A., Gavach C., Hurwitz H.D. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V. 287. P. 43–59.
51. Zawodzinski Th.A., Derouin Ch., Radzinski S. at coll. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. № 4. P. 1041–1047.
52. Зезина Е.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // *Электрохимия.* 1997. Т. 33. № 11. С.1350–1354.
53. Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А., Богданова Н.Ф., Тимофеев С.В. // *Коллоидный журн.* 1999. Т. 61. № 6. С. 829–836.
54. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Киприанова А.А., Савина И.А. // *Коллоидный журн.* 2001. Т. 63. № 1. С. 43–49.
55. Pozniak G., Trochimczuk W. // *Die Ang. Macromolek. Chem.* 1984. V.127. P.171–186.
56. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. *Промышленный мембранный электролиз.* М.: Химия. 1989. 237с.
57. Комкова Е.Н., Wessling M., Krol J., Strathmann H., Березина Н.П. // *Высокомолек. соединения, сер. А.* 2001. Т. 43. № 3. С.486–495.
58. Березина Н.П., Комкова Е.Н. // *Коллоидный журн.* 2003. Т. 65. С. 5–15.
59. Кирш Ю.Э. // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* 1993. Т. 35. № 3. С. 163–170.
60. Кривандин А.В., Соловьева А.Б., Шаталова О.А., Глаголев Н.Н., Беляев В.Е. // *Высокомолек. соединения.* 2005. Т. 47. №9. С. 1684–1690.
61. Березина Н.П., Демина О.А., Гнусин Н.П., Тимофеев С.В. // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. № 11. С.1467–1472.
62. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Демина О.А., Озерин А.Н., Ребров А.В. // *Электрохимия.* 1992. Т. 28. № 7. С.1050–1058.
63. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // *J. of Membrane Sci.* 1994. V. 86. P.207–229.
64. Березина Н.П., Карпенко Л.В. // *Коллоидный журн.* 2000. Т. 62. № 6. С.749–757.
65. Kreuer K.D. // *J. Membr Sci.* 2001. V.185. P. 29–39.
66. Zawodzinski Th.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S. // *Solid State Ionics.* 1993. V. 60. P. 199–211.
67. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // *Электрохимия.* 2007. Т.43. №5. С. 515–527.
68. Heitner-Wirguin C. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 120. P. 1–33.
69. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V. K // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2006. V. 119. P. 97–130.
70. Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // *Российские нанотехнологии.* 2008. Т. 3. №11–12. С. 67–99.
71. Березкин В.В., Киселева О.А., Нечаев А.Н., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // *Коллоидный журн.* 1994. Т. 56. № 3. С. 319–325.

72. Китченер Д.А. // Новые проблемы современной электрохимии / Под ред. Дж. Бокриси. – М.: Иностран. лит.-ра. 1963. С.95–172
73. Xie G., Okada T. // *Electrochimica Acta*. 1996. V. 41. № 9. P. 1569–1571.
74. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Шкирская С.А. // *Коллоидный журн.* 2005. Т. 67. №4. С. 485–493.
75. Ions in polymers. *Advances in chemistry series*, Ed. A. Eisenberg. № 187. Washington: ACS. 1980.
76. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия. 1981. 354 с.
77. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛипринт. 2007. 170 с.
78. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия. 1975. 232 с.
79. Березина Н.П. Электрохимия мембранных систем. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 2009. 137 с.
80. Narebska A., Kujawski W., Koter S. // *J. Membr. Sci.* 1987. V. 30. P. 125–140.
81. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Паршиков С.Б. // Теория и практика сорбционных процессов. Вып.25. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та. 1999. С.213–220.
82. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Демина О.А., Гнусин Н.П. // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1071–1081.
83. Физика электролитов / Под ред. Д. Хладика. М.: Мир. 1978. 556 с.
84. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия 1980. 232 с.
85. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Шудренко А.А., Ивина О.П. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 3. С.565–570.
86. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 6. С. 757–763.
87. Филиппов А.Н., Кононенко Н.А., Васин С.И., Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Черняева М.А. // *Коллоидный журн.* 2010. Т. 72. № 6. С. 839–850.
88. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Demina O.A. // *J. Membrane Sci.* 2004. V. 243. P. 301–310.
89. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Кононенко Н.А. // *Теоретические основы химической технологии.* 2004. Т.38. №4. С.419–424.
90. Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. С. 1002–1008.
91. Дьяконова О.В., Котов В.В., Воищев В.С., Бобрешова О.В., Аристов И.В. Предель // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 1. С. 81–84.
92. Артеменко С.Е., Кардаш М.М., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Клачкова Н.Ю., Широкова С.В. // *Химические волокна.* 1997. №5. С. 40–43.
93. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р. // *Электрохимия.* 2006. Т.42. №1. С.91–99.
94. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. // *Electrochimica Acta.* 2009. V.54. P. 2342–2352.
95. Гнусин Н.П. // *Теоретические основы химической технологии.* 2004. Т.38. №4. С.316–320.

96. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ. 2001. 200 с.
97. Krol J.J., Wessling M., Stathman H. // *J. MembraneSci.* V.162. 1999. P. 145–154.
98. Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. // *J. Membr. Sci.* 1999. V.162. P.55–164.
99. Bobreshova O.V., Kulintsov P.J., Timashev S.F. // *J. Membr. Sci.* 1990. V.48. P.221–230.
100. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионов. М.: Химия. 1976. 207 с.
101. Шапошник В.А., Васильева В.И., Кессоре К. // *Электрохимия.* 1991. Т.27. № 7. С.891–895.
102. Березина Н.П., Шапошник В.А., Праслов Д.В., Ивина О.П. // *Журн. физ. химии.* 1990. Т.64. С.2790–2792.
103. Fang Y., Li Q., Green M.E // *J. Colloid. InterfaceSci.* 1982. V.86. № 1. P.185–190.
104. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E. // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 71. P.105–115.
105. Тимашев С.Ф., Встовский Г.В. // *Электрохимия.* 2003. Т.39. №2. С.149–162.
106. Rubinstein I., Warshawsky A., Schechtman L., Kedem O. // *Desalination.* 1984. V. 51. P.55–60.
107. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. С. 956–967.
108. Kedem O., Rubinstein I. // *Desalination.* 1983. V. 46. P. 185–188.
109. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 239. P. 119–128.
110. Харкац Ю.И. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 7. С. 974–977.
111. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Urtenov M.Kh., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H. // *Separation and Purification Technology.* 1998. V. 14. P.255.
112. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И. // *Электрохимия.* 2005. Т.41. № 11. С.1350–1356.
113. Lee H.-J., Strathmann H., Moon S.-H. // *Desalination.* 2006. V.190. P.43–50.
114. Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. // *Успехи химии.* 1988. Т. 57. № 6. С. 1031–1041.
115. Kang M.-S., Choi Y.-J., Choi I.-J., Yoon T.-H., Moon S.-H. // *J. Membrane Sci.* 2003. V.216. P.39–53.
116. Choi J.-H., Strathmann H., Park J.-M., Moon S.-H. // *J. Membr. Sci.* 2006. V.268. № 2. P.165–174.
117. Chamoulaud G., Bélanger D. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2005. V.281. P.179–187.
118. Park J.-S., Choi J.-H., Yeon K.-H., Moon S.-H. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2006. V.294. P. 129–138.
119. Choi Y.-J., Kang M.-S., Kim S.-H., Cho J., Moon S.-H. // *J. Membr. Sci.* 2003. V.223. P.201–215.
120. Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П. // *Электрохимия.* 2006. Т.42. №8. С. 907–915.
121. Kononenko N.A., Berezina N.P., Loza N.V. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.* V. 239. 2004. P. 59–64.

122. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Сычева А.А.-Р. // *Электрохимия*. 2007. Т.43. №12. С. 1417–1427.
123. Kononenko N.A., Loza N.V., Timofeyev S.V., Polarization and structural characteristics of nanocomposites based on the perfluorinated sulphocationic membranes and polyaniline // *Desalination*. 2009. V.241. P. 36-39.
124. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 1. С. 35–40.
125. Разова А.Б., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Ванников А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т.46. №5. С. 467–472.
126. Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. // *Доклады Академии Наук*. 2009. Т. 427. № 4. С. 508–511.
127. Лысова А. А., Стенина И. А., Горбунова Ю. Г., Кононенко Н. А., Ярославцев А. Б. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 5. С. 618–624.
128. Исаев Н.И., Золотарева Р.И., Иванов Э.М. // *Журн. физ. химии*. 1967. Т. 41. С. 849.
129. Makai A.J., Turner J.C.R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1978. V. 74. P. 2850–2857.
130. Manzanares J.A., Kontturi J.K., Mafe S., Aguilera V.M., Pellicer J. // *Acta Chem. Scand*. 1991. V. 45. P. 115–121.
131. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. С. 277.
132. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. // *Электрохимия*. 2006. Т. 41. № 11. С. 1494–1500.
133. Рамбиди Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Долгосрочный: Издательский Дом «Интеллект». 2009. 264 с.
134. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: 1987. 367 с.
135. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир. 1984. 555 с.
136. Котик А., Яначек К. Мембранный транспорт. М.: Мир. 1980. 342 с.
137. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия. 1988. 240 с.
138. Ионный обмен / Под ред. Л.А. Маринского. М.: Мир. 1968. 566 с.
139. Blok M. // *Chem. and Ind*. 1967. V. 50. P.2099–2105.
140. Заграй Я.М., Симонов И.Н., Сигал В.Л. Физико-химические явления в ионообменных системах. Киев: Высшая школа. 1988. 250 с.
141. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson C. // *Polym. Sci., Polym. phys. Ed*. 1981. V. 19. P. 1687–1704.
142. Цундель Г. Гидратация межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир. 1972. 404 с.
143. Николаев Н.И., Григорьева Г.А., Волков В.И., Попков Ю.М., Шварц А.Л. Современные физические методы исследования // *Ионный обмен*. М.: Наука. 1981. С.91–110.
144. Mizutani Y. // *J. Membr. Sci.* 1990. V.49. P.121–144.
145. Falk M. // *Can. J. Chem.* 1980. V. 58. P. 1495–1501.

146. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 254–256.
147. Ребров А.В., Озерин А.Н., Якунин А.Н., Дрейман Н.А., Тимофеев С.В., Попков Ю.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1453–1457.
148. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. – М.: Химия. 1986. С. 214–237.
149. Mauritz K.A. // J. Membr. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. C28(1). P. 65–98.
150. Mauritz K.A., Hopfinger A. // Modern Aspects Electrochem. 1982. № 14. P. 485–508.
151. Брык М.Т., Атаманенко И.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398–435.
152. Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Атаманенко И.Д., Дворкина Г.А. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 6. С. 497–499.
153. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия. 1990. 248.
154. Березина, Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В., Попова О.В., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 9. С. 1066–1077.
155. Schlögl R., Schurig H. // Z. Electrochem. 1961. Bd. 65. № 10. S. 863–870.
156. Гельферих Ф. Иониты. М.: Иностран. лит.-ра. 1962. 490 с.
157. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Иностран. лит.-ра. 1963. 499 с.
158. Gregor H.P. // J. Pure and Appl. Chem. 1968. V. 16. P. 329–349.
159. Glueckauf E. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. A 268. № 1334. P. 350–370.
160. Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 11. С. 1620–1652.
161. Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Камнев Ю.В., Тевлин А.Б. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1755–1759.
162. Тагер А.А., Цилипоткина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 42. № 1. С. 152–176.
163. Dobrevsky J., Zvezdov A. // Desalination. 1973. V. 28. № 3. P. 283–289.
164. Школьников Е.И., Волков В.В. // Доклады Академии Наук. 2001. Т. 378. № 4. С. 507–510.
165. Ферাপонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1487–1492.
166. А.С. 543852 СССР, МКИ<sup>2</sup>, G 01 N 15/08. Способ измерения распределения пор по радиусам и по капиллярным давлениям в пористом образце / Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин, Е.И. Школьников, В.С. Багоцкий; Ин-т электрохимии АН СССР (СССР). – № 2133559/25; Заявлено 13.05.75; Опубл. 25.01.77, Бюл. № 3. С. 120. УДК 541.183.
167. Вольфович Ю.М., Лужин В.И., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И., Блинов И.А. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 5. С. 656–664.

168. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Вольфович Ю.М., Школьников Е.И., Блинов И.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 10. С. 2199–2203.
169. Вольфович Ю.М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 5. С. 665–672.
170. Volfkovich Yu. M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect. 2001. V.187–188. P.349–365.
171. Березина Н.П., Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Блинов И.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 7. С.912–916.
172. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфович Ю.М. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 3. С.366–373.
173. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфович Ю.М., Фрейдлин Ю.Г., Черноскутова Л.Г. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С.1009–1012.
174. Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Черняева М.А., Кардаш М.М., Шкабара А.И., Павлов А.В. // Мембраны. 2008. №3 (39). С.8–19.
175. Вольфович Ю.М., Дрейман Н.А., Беяева О.Н., Блинов И.А. // Электрохимия. 1988. Т.24. №3. С. 352–358.
176. Divisek J., Eike M., Mazin V., Schmitz H., Stimming U., M. Volfkovich Yu. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.2677–2682.
177. Volfkovich Yu. M., Sosenkin V.E., Bagotsky V.S. // J. of Power Sources. 2010. V.195. P.5429–5441.
178. ГОСТ 17554-72. Мембраны ионообменные. Метод определения содержания влаги. Введ. 16.02.72. – М.: Изд-во стандартов. 1972. – 4 с.
179. Нетесова, Г.А., Котов В.В., Черняева М.А., Кононенко Н.А., Белоглазов В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. №5. С. 830–834.
180. Berezina N.P., Kubaisy A.A.-R., Timofeev S.V., Karpenko L.V. // J. of Solid State Electrochemistry. 2007. V. 11. № 3. P.378–389.
181. Березина, Н.П., Шкирская С.А., Сычева А.-Р., Криштопа М.В. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 4. С.437–446.
182. Koter S. // J. of Membrane Sci. 2000. V. 166. P. 127–135.
183. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 1999. 82 с.
184. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат. 1960. 356 с.
185. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // J. Membrane Sci. 2002. V.209. № 2. P.509–518.