

УДК 541.64.532.72

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН¹

© 2004 г. Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. П. Гиусин

Кубанский государственный университет
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Поступила в редакцию 11.08.2003 г.

Принята в печать 15.10.2003 г.

На основе модели набухшей ионообменной мембранны как полифазной системы и применения принципа обобщенной проводимости предложена система транспортно-структурных параметров. Эти параметры характеризуют перенос ионов и воды через структурно-неоднородную мембрану, объемные доли проводящих фаз и их ориентацию по отношению к протекающему электрическому току. Базовыми экспериментальными данными для определения параметров являются концентрационные зависимости удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости в стандартизованных условиях эксперимента. Приведена и обсуждена информация о транспортно-структурных параметрах промышленных и опытных образцов ионообменных мембран с разной природой полимерной матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время заряженные синтетические мембранны, обладающие хорошей проводимостью и селективностью, работают как раздельительные диафрагмы в различных электромембранных устройствах: электродиализаторах, источниках тока, электролизерах. Важнейшей проблемой при этом является выбор наиболее значимых свойств мембранны, с помощью которых можно охарактеризовать мембрану для ее использования в том или ином технологическом процессе. В бюллетени, паспорта и каталоги фирм-изготовителей обычно входят физико-механические и сорбционные свойства (толщина полимерной пленки, прочность на разрыв, термическая и химическая устойчивость, влагосодержание, обменная емкость). Для оценки эффективности электромембранных процессов необходима информация о селективности, электропроводности, диффузионной, электроосмотической и гидродинамической проницаемости. До сих пор дискуссионным остается вопрос о выборе достаточно простых экспериментальных приемов для количеств-

венной оценки тех или иных свойств, а также соотношений, устанавливающих связь между ними.

Для теоретического описания электротранспорта в мембранных системах используют подходы неравновесной термодинамики, выражающей потоки в виде линейных функций обобщенных сил, поскольку в реальных условиях электромембранных процессов разделения компонентов раствора мембрана находится под действием градиентов электрического, концентрационного, термического полей, в условиях циркуляции растворов в межмембранным пространстве. Однако выполненный в работе [1] теоретический анализ ряда известных уравнений (Кедем–Качальского, Онзагера, Нернста–Планка) подтвердили высказанное ранее [2, 3] предположение о том, что учет неоднородности строения мембранны при оценке переноса ионов и воды является более существенным, чем учет перекрестных коэффициентов, которые составляют основу подходов к трансмембранным переносу в неравновесной термодинамике. В работе [4] было предложено учитывать специфику структуры синтетической заряженной мембранны, введя допущение о том, что феноменологические коэффициенты зависят от проводящих свойств фаз мембранны и их геометрических характеристик. В работах [5, 6] предложен подход для описания электромассоперено-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края (коды проектов 03-03-96568 и 03-03-96577).

E-mail: berezina@chem.kubsu.ru (Березина Нинель Петровна).

са в мембранный системе на основании концентрационных зависимостей электродиффузионных коэффициентов противоионов и коионов, которые определяются из экспериментальных данных по концентрационным зависимостям электропроводности и диффузионного потока соли, отражающих степень неоднородности структуры мембран.

Цель настоящей работы – поиск методологического подхода для оценки транспортных и структурных свойств ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров.

МОДЕЛЬ

В работе использовали концепцию ионообменной мембраны в виде двухфазной системы, как это было впервые сформулировано в монографиях [7, 8]. Элементы структуры группируются в фазы по типу проводимости. В первой фазе, включающей в себя гелевые участки и инертный наполнитель, ток переносят только противоионы (унипольярная проводимость). Вторую фазу образует межгелевый раствор, свойства которого идентичны свойствам внешнего равновесного раствора. В переносе тока здесь участвуют и катионы и анионы. Поскольку выделение таких проводящих фаз в полимерной пленке достаточно условно, по существу они – “псевдофазы”.

В настоящее время общепризнанным является подход к анализу явлений переноса в заряженных мембранах как фазово-разделенных системах. Этот подход сложился в основном при изучении морфологии и физико-химического поведения мембран типа Нафион [9]. Однако для теоретического анализа существенным является вопрос о том, какие именно “псевдофазы” можно включить в ту или иную модель для решения проблем материаловедения. Теория обобщенной проводимости достаточно наглядна для описания какого-либо свойства гетерогенной системы как эффективной, усредненной характеристики, зависящей от свойств выделенных фаз. В соответствии с данной теорией для структурно неоднородных сред результирующие электродиффузионные свойства мембраны выражаются уравнением

$$L_m = [f_1 L_1^\alpha + f_2 L_2^\alpha]^{1/\alpha} \quad (1)$$

Здесь L_m – обобщенная проводимость (удельная электропроводность κ_m или дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости P^*); L_1, L_2 – проводимость индивидуальных фаз; f_1, f_2 – объемные доли фаз ($f_1 + f_2 = 1$); α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз (соотношение долей последовательного и параллельного соединения проводящих участков), формально α изменяется от -1 до +1. Индекс “1” относится к гелевой фазе, а индекс “2” – к фазе равновесного раствора.

Допуская с достаточно хорошей точностью, что электромиграционный перенос лимитируется переносом противоионов, а диффузионный перенос – переносом коионов, можно ввести соотношения для электропроводности

$$L_1 = \kappa_{iso}/F^2, \quad L_2 = \kappa/F^2 \quad (2)$$

$$\kappa_m = [f_1 \kappa_{iso}^\alpha + f_2 \kappa^\alpha]^{1/\alpha} \quad (3)$$

и для диффузии

$$L_1 = \bar{D}_- \bar{c}_-/RT, \quad L_2 = Dc/RT \quad (4)$$

$$P^*c = [f_1(\bar{D}_- \bar{c}_-)^\alpha + f_2(Dc)^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (5)$$

где κ_{iso} , κ – удельная электропроводность гелевой фазы и раствора электролита; \bar{D}_- , D – коэффициенты диффузии коионов в гелевой фазе и соли в растворе соответственно; \bar{c}_- , c – концентрация коионов в гелевой фазе и в растворе.

Используем известное соотношение Доннана, для 1,1-валентных электролитов имеющее вид [10]

$$\bar{c}_- = k_D c^2/Q \quad (6)$$

(k_D – константа необменной сорбции Доннана, Q – обменная емкость мембраны).

Характеристики, экспериментальное определение которых представляет определенные трудности, объединим в комплексный параметр G

$$G = k_D \bar{D}_-/Q \quad (7)$$

В результате этих преобразований дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости P^* можно выразить уравнением

$$P^* = [f_1(Gc)^\alpha - f_2 D^\alpha]^{1/\alpha} \quad (8)$$

После перехода к безразмерному виду, достичьемому путем нормирования электропроводности и диффузионной проницаемости к соответствующим характеристикам гелевой фазы, предыдущие уравнения можно обобщить и представить в виде единой функции [11]

$$Y = [f_1 + f_2 X^\alpha]^{1/\alpha} \quad (9)$$

Для электропроводности

$$Y_\kappa = \kappa_m / \kappa_{iso}, \quad X_\kappa = \kappa / \kappa_{iso}, \quad (10)$$

а для диффузионной проницаемости

$$Y_p = \frac{P^*}{Gc}, \quad X_p = \frac{D}{Gc} \quad (11)$$

Полученный результат подтверждает общность процессов переноса зарядов при протекании тока и переноса ионов при диффузии соли и демонстрирует возможность описания этих процессов одним и тем же безразмерным уравнением переноса.

Из анализа полученных уравнений видно, что четыре транспортно-структурных параметра необходимы для того, чтобы охарактеризовать электротранспортные свойства и структурные особенности любых ионообменных мембран. Два из них (f и α) отражают геометрию среды, характеризуя 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 логарифмических координатах в точке изоэлектропроводности. Параметр α оказывает определяющее влияние на диффузионную проницаемость мембран и может быть найден из концентрационной зависимости диффузионного потока. Следует подчеркнуть, что информация о структурной организации ионообменной мембраны извлекается из концентрационных зависимостей ее транспортных свойств, без применения ин-

струментальных структурно чувствительных методов. Два других параметра κ_{iso} и G характеризуют способность гелевой (или кластерной) фазы к переносу противоионов и коионов соответственно и находятся из тех же концентрационных зависимостей.

Для полного описания электромассопереноса в мембранных системах следует учитывать также электроосмотические явления, протекающие при наложении внешнего электрического поля. Перенос растворителя в составе гидратных оболочек движущихся ионов можно учесть с помощью уравнений

$$j_w = j_{+w} + j_{-w} = t_w(i/F) \quad (12)$$

$$t_w = t_+^* h_+ - t_-^* h_-, \quad (13)$$

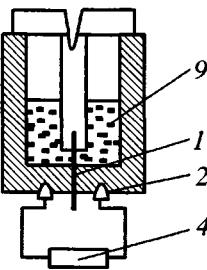
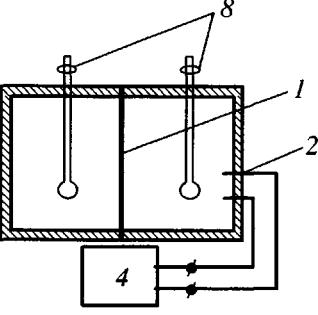
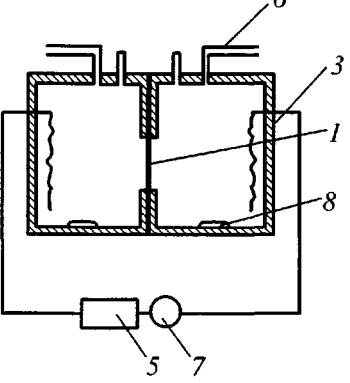
где j_+ , j_- – плотность потока ионов; t_+^* и t_-^* – электромиграционные числа переноса противо- и коионов; i – плотность электрического тока; j_w – плотность объемного результирующего потока ионов и сольватной воды; j_{+w} – плотность объемного потока, переносимого катионами; j_{-w} – плотность объемного потока, переносимого анионами; h_+ и h_- – динамические числа гидратации ионов в мембране, т.е. величины объемов воды, приходящихся на 1 г-экв движущегося иона соответствующего сорта; t_w – так называемое число переноса воды, или электроосмотический коэффициент, выражаемый числом молей воды, переносимых вместе с 1 г-экв ионов, или количеством электричества равным F ; F – константа Фарадея.

Таким образом, набор транспортно-структурных параметров дополнится динамическими числами гидратации ионов в мембране h_+ и h_- . Эти параметры вместе с характеристикой проводящих свойств раствора необходимы и достаточны для полного описания физико-химических свойств ионообменных мембран и оценки электромассопереноса в мембранных системах в условиях внешнего электрического поля и переменной концентрации растворов различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Преимуществом описанного подхода является сравнительная простота экспериментального определения необходимых транспортных характеристик (табл. 1). Ключевое значение имеют кон-

Таблица 1. Экспериментальная техника

Схема ячейки	Расчетные уравнения	Условия эксперимента
	$\kappa_m = I/RS$ I – толщина мембраны, S – площадь, R – сопротивление	Частота 200 кГц
	$P = VI\Delta c/Sc\Delta t$ V – объем камеры, c – концентрация, t – время	$i = 0$ $\Delta c \neq 0$
	$D_i = V/Sit$, $t_w = D_i F/18$ D_i – электроосмотическая проницаемость, i – плотность тока, F – число Фарадея	$i \neq 0$ $\Delta c = 0$

Примечание. 1 – мембрана, 2 – измерительные электроды, 3 – поляризующие электроды, 4 – импедансметр, 5 – потенциостат, 6 – измерительные капилляры, 7 – амперметр, 8 – мешалки, 9 – ртуть.

центрационные зависимости электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости ионообменных мембран. Удельную электропроводность κ_m рассчитывали на основании измерений электросопротивления как активной части импеданса образцов ртутно-контактным методом на частоте переменного тока 200 кГц. Интегральный коэффициент проницаемости мембран P определяли с помощью ячейки периодического действия при диффузии раствора NaCl различной концентрации в воду. Электроосмотическую проницаемость мембран и число переноса воды t_w находили объемным методом в двухкамерной ячейке с обратимыми хлорсеребряными электродами и измерительными капиллярами. Все опыты про-

водили в изотермических условиях при 25°C. В качестве стандартных использовали растворы NaCl с концентрацией 0.1–1 моль/л [12].

Процедура определения транспортно-структурных параметров ионообменной мембраны включает несколько стадий: химическое кондиционирование образцов [13]; измерение обменной емкости, влагосодержания, толщины пленок по стандартным методикам; приведение в равновесие образца с раствором NaCl заданной концентрации в изотермических условиях. После этого выполняли параллельные измерения электросопротивления, диффузионной и электроосмотической проницаемости для одного и того же образца мембранны.

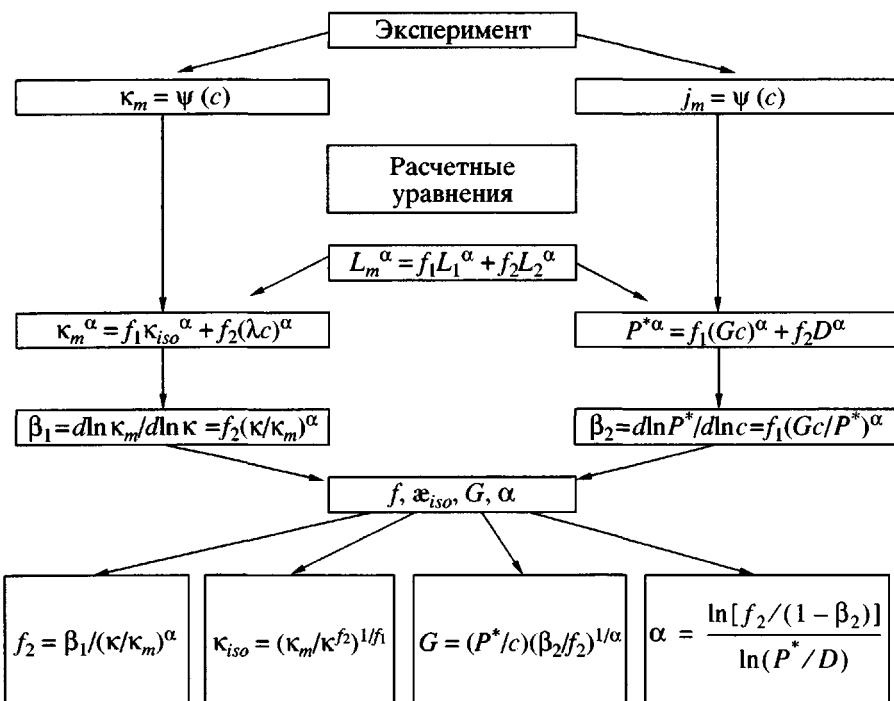


Рис. 1. Схема определения транспортно-структурных параметров ионообменных мембран.

Полученные экспериментальные данные использовали для расчета транспортно-структурных параметров с помощью компьютерной программы. Схема определения параметров и соотношения для их расчета представлены на рис. 1. Обработка экспериментальных результатов в координатах $t_w - t_+^*$ в соответствии с уравнением (13) позволяла графически найти динамические числа гидратации ионов: h_- – как точку пересечения полученной прямой с осью ординат, h_+ – из тангенса наклона полученной прямой к оси абсцисс [14]. Величину t_+^* при заданной концентрации рассчитывали с использованием данных по удельной электропроводности и коэффициенту диффузии проницаемости при этой же концентрации [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описанная процедура была выполнена для большого числа образцов ионообменных мембран в зависимости от их химического строения и особенностей структуры (табл. 2). К настоящему времени мы располагаем набором параметров практически для всех структурных типов ионообменных мембран, производимых в промышленном масштабе в России, Японии, США, Китае, а

также для серии опытных образцов. В качестве последних исследованы мембранные новых поколений на основе полиариленсульфамидов [15, 16], сульфопроизводных полисульфона и полиэфир-эфиркетона [17], а также различные модификации перфторированных мембран [2, 18].

Катионо- и анионообменные мембранны для электродиализа являются гетерогенными. Мембранны МК-40 и МА-41 изготовлены в Национально-производственном объединении "Пластмассы" (Москва) и представляют полимерные композиции на основе сильнокислотных и высокоосновных смол КУ-2 и АВ-17 соответственно [19, 20]. Смолы КУ-2 и АВ-17 получены сополимеризацией стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием (КУ-2) или введением групп $-N^+(CH_3)_3$ (АВ-17). В качестве инертного наполнителя использован ПЭ, армирующей тканью служил капрон. Анионообменная мембрана МА-40 изготовлена на основе смолы ЭДЭ-10П со слабоосновными ионогенными группами, которая является продуктом конденсации нормальных диаминов с эпихлоргидрином и содержит в своем составе третичные и вторичные амино-группы $\equiv N$ и $=NH$. В состав некоторых партий мембранны МА-40 могут входить и высокооснов-

Таблица 2. Химическое строение полимерных матриц исследованных ионообменных мембран

ные группы четвертичного аммониевого основания в количестве, достигающем 20% [21].

Мембранны СМ-1, АМ-1 и АМ-Х (торговая марка Neosepta) произведены в фирме “Tokuyama Soda” (Япония) пастовым методом на основе ПС и дивинилбензола, армированы ПВХ-сеткой. По способу изготовления эти молекулярно совмещенные полимеры относятся к гомогенным мембранам, так как введение функциональных групп проводится в пленку [22]. Мембранны CR 67-HMR-412 и AR 204-SZRA-412 произведены фирмой

“Ionics” (США) на основе виниловых мономеров и акрилового волокна и содержат группы $-SO_3^-$ и $-N^+(CH_3)_3$ соответственно [23]. Мембранные 3362-BW изготовлены в Китае (Шанхай) механическим путем, как и российские мембранные, из пудры высокогородной анионообменной смолы и ПЭ с последующим армированием нейлоновой нитью. Смесь включает красящие компоненты, так что листы анионитовых мембран имеют голубой цвет.

Для мембранных электролиза и в топливных элементах используют сульфокатионитовые

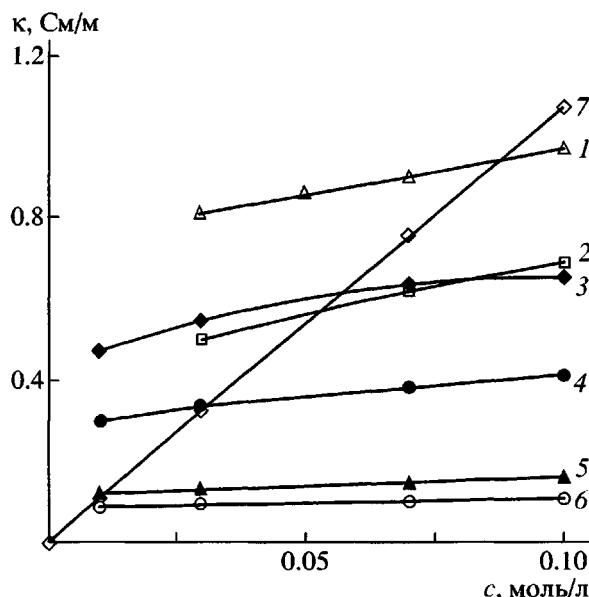


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран в растворах NaCl: 1 — Nafion-117, 2 — МФ-4СК, 3 — МК-40, 4 — CL-25T, 5 — ПЭЭК-1, 6 — ПС-2, 7 — электропроводность раствора NaCl.

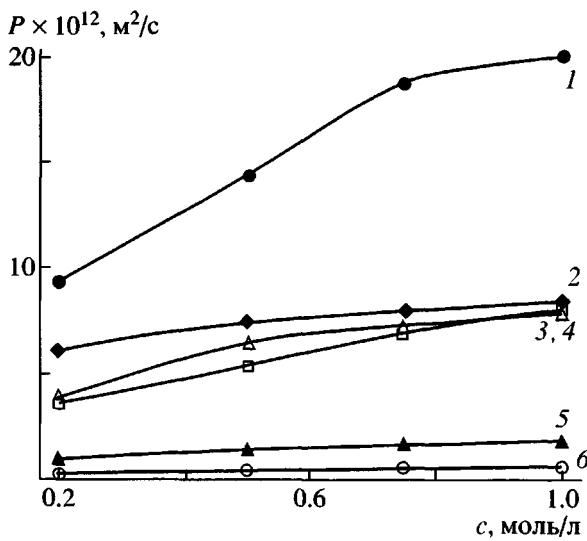


Рис. 3. Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран для раствора NaCl: 1 — CL-25T, 2 — МК-40, 3 — Nafion-117, 4 — МФ-4СК, 5 — ПЭЭК-1, 6 — ПС-2.

мембранны на перфторированной матрице. Объектами исследования в настоящей работе были различные модификации мембран типа МФ-4СК с варьируемой обменной емкостью и влагосодержанием, изготовленные в Акционерном обществе открытого типа "Пластполимер" (С.-Петербург). Их характеристики сравнивали со свойствами мембран такого же класса Nafion-117 американского производства.

Описанный подход применен и к лабораторным образцам мембран на основе жесткоцепных ароматических полимеров — полисульфона, полииэфирэфиркетона (ПЭЭК) с разной степенью сульфирования полимерной матрицы, а также ароматического полиамида с сульфогруппой с различным содержанием поли-*t*-фениленизофталамида (фенилона).

На рис. 2 и 3 представлены результаты экспериментальных исследований комплекса концентрационных зависимостей удельной электропроводности κ_m и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P для мембран разных структурных типов. Как видно из сравнения характера зависимостей, электропроводность и диффузионная проницаемость всех исследованных мембран с ростом концентрации соли имеют нарастающий характер. Рисунки 4а, 4б иллюстри-

руют концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионного потока j_m для мембраны Nafion-117 в билогарифмическом виде. На рис. 4в приведены данные по электропроводности и диффузии для этой же мембраны, представленные в виде обобщенной функциональной зависимости в соответствии с уравнением (9). На рис. 5 изображены зависимости чисел переноса воды от чисел переноса противоионов для сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы и удельной влагоемкостью n_m (моль H₂O/моль SO₃⁻). Найденные для

Таблица 3. Динамические числа гидратации ионов в ионообменных мембранных

Мембрана	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻	h_{Na^+} , моль H ₂ O/моль Na ⁺	h_{Cl^-} , моль H ₂ O/моль Cl ⁻
МК-40	11.8	6.9	7.0
МФ-4СК	36.5	11.4	29.2
МФ-4СК	20.2	7.0	11.2
ПЭЭК-2	20.0	8.5	6.0

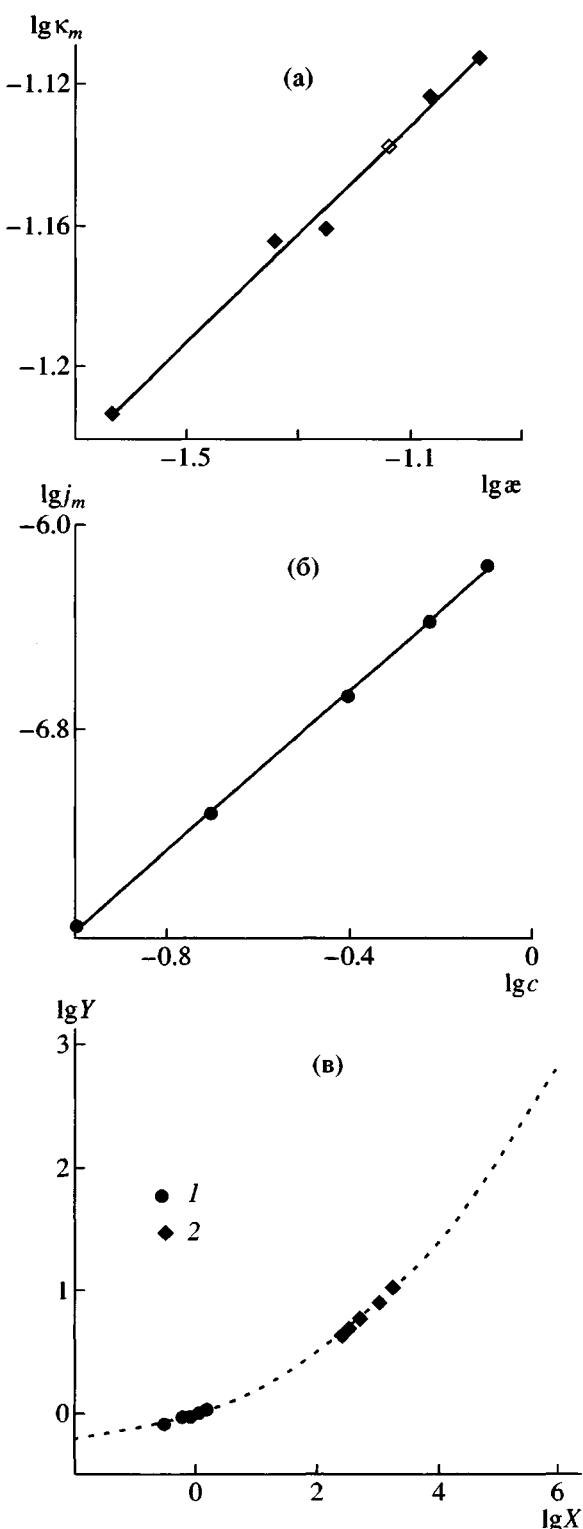


Рис. 4. Результаты компьютерной обработки концентрационной зависимости удельной электропроводности (а) и диффузионного потока соли (б) в билогарифмических координатах для мембранны Nafion-117; в – билогарифмическая зависимость безразмерных параметров Y и X при различных концентрациях раствора: 1 – данные по электропроводности, 2 – данные по диффузии.

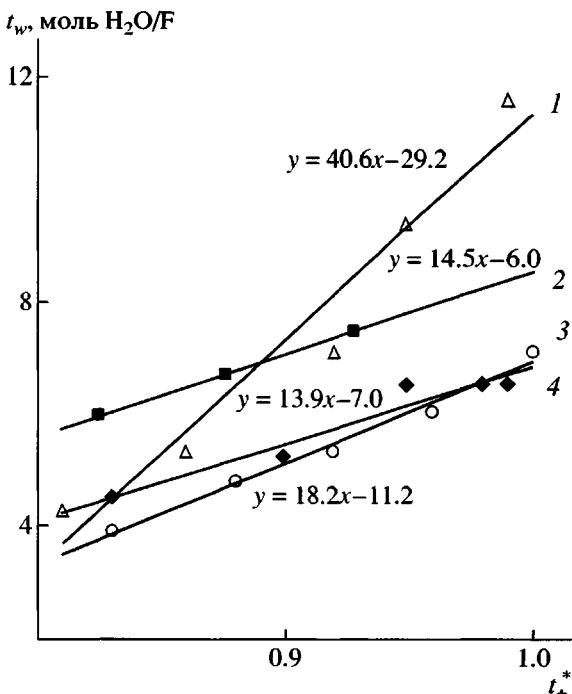


Рис. 5. Зависимость чисел переноса воды от чисел переноса противоионов Na^+ : 1, 3 – МФ-4СК с $n_m = 36.5$ (1) и 20.2 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ (3); 2 – ПЭЭК-2, 4 – МК-40.

этих мембран значения динамических чисел гидратации противоионов и коионов представлены в табл. 3. Как видно, значения динамических чисел гидратации противоионов слабо зависят от удельной влагоемкости мембраны и находятся в пределах 7–11 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль Na}^+$, несмотря на различия в природе полимерной матрицы. Динамические числа гидратации коионов Cl^- в мембранах различаются более существенно. Усредненные динамические гидратные характеристики противоионов Na^+ , приведенные в табл. 3, согласуются с подобными характеристиками, рассчитанными для гелевых участков этих же образцов мембран в соответствии с модельными уравнениями для электроосмотической проницаемости мембран [2, 24].

Полученные транспортно-структурные параметры для всех исследованных образцов ионообменных мембран представлены в табл. 4. Анализ этих данных дает полное представление об электродиффузионных свойствах конкретной мембраны, позволяет моделировать любой электромембранный процесс, а также открывает возможности конструирования полимерных мембран с

Таблица 4. Физико-химические характеристики и транспортно-структурные параметры исследованных мембран

Мембрана	<i>l</i> , мм	<i>Q</i> , мг-экв/г _c	<i>n_m</i> , моль H ₂ O/моль	κ_{iso} , См/м	<i>f₂</i>	α	<i>G</i> × 10 ¹⁶ , м ⁵ /моль с
МК-40	0.48	2.24	11.8	0.35	0.16	0.33	5.9
МА-40	0.54	3.60	9.1	0.08	0.18	0.24	19.0
МА-41	0.48	1.50	22.1	0.58	0.18	0.31	2.8
СМ-1	0.15	2.15	9.7	0.52	0.12	0.23	5.2
АМ-1	0.12	2.00	8.3	0.22	0.15	0.18	2.5
АМ-Х	0.17	1.55	9.8	0.28	0.06	0.35	3.4
CL-25T	0.15	1.5	12.2	0.35	0.14	0.31	58.0
ПЭЭК-2	0.12	1.5	20.0	0.30	0.21	0.18	240.0
ПЭЭК-1	0.11	1.0	13.7	0.11	0.13	0.23	1.3
ПС-2	0.12	1.2	7.0	0.08	0.10	0.26	0.1
CR 67-HMR-412	0.60	1.94	16.7	0.52	0.10	0.45	109.0
AR 204-SZRA-412	0.46	1.27	33.0	0.89	0.10	0.45	64.4
МФ-4СК	0.21	0.77	11.3	0.60	0.12	0.28	20.4
Nafion-117	0.18	0.93	11.3	0.73	0.12	0.23	69.8
3362-BW	0.43	1.75	15.3	0.62	0.10	0.50	25.1
ПА + Ф-10	—	1.69	15.5	0.23	0.14	0.20	3.2
ПА + Ф-60	—	1.12	14.4	0.06	0.01	0.55	0.6

оптимальным набором свойств. Наиболее важным для синтетиков является вопрос, существует ли оптимальный набор параметров для ионообменных мембран? Оптимизация свойств мембран означает выявление сбалансированного набора параметров для конкретного целевого назначения. Например, для достижения высокой эффективности процесса электродиализа солевых растворов оптимальным набором параметров обладают мембранны японского производства СМ-1, АМ-1.

Исследования мембран Nafion и МФ-4СК показали, что оптимальный набор параметров мембран, пригодных для мембранныго электролиза, отличается от такового для других применений этого класса мембран. Здесь наиболее важным является эквивалентный вес и влагосодержание мембранны, малейшие изменения которых сильно влияют на форму концентрационных зависимостей, а, следовательно, и на значения структурно-транспортных параметров. Так, параметр *f₂* для мембран этого класса существенно зависит от синтеза и условий кондиционирования [13].

Мембранны на основе ароматических матриц (полиэфирэфиркетон, полисульфон) – представители полимеров, обладающих кластерно-каналь-

ной, жесткой структурной организацией. Мембранны имеют самые низкие значения удельной электропроводности и диффузионной проницаемости. По-видимому, их более целесообразно использовать для решения задач разделения смесей ионов, потому что на основе этих матриц можно реализовать конкурентный перенос ионов не только с разными зарядами, но и с разными размерами гидратных оболочек [25]. Таким мембранам свойственны минимальные значения параметра структурной неоднородности *f₂*. Варьируя содержание проводящих компонентов, можно обнаружить переход к слоистым структурам со значениями параметра α , стремящимися к единице (полиамидные мембранны с содержанием фенилена 60% – ПА + Ф-60). Следует отметить, что сравнение значений параметра α для мембран разных типов позволяет выявить эффекты структурной реорганизации в зависимости от условий синтеза или от природы ионов – переносчиков тока.

Путем направленного изменения соотношения транспортно-структурных параметров на стадии синтеза открываются также возможности для оптимизации этого набора с целью получения достаточно влагоемких матриц, которые могут служить основой для проведения темплатных синтезов при получении композитов со смешанным

типов проводимости [26]. В данном случае оптимизация должна заключаться в подборе определенного значения влагоемкости, чтобы создать пространство для полимеризации встроенных электронпроводящих полимеров: полипиррола, политиофена, полианилина и других.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований транспортных свойств ионообменных мембран обобщены в виде модели, дающей теоретическое описание их физико-химических свойств с помощью набора параметров. Особенностью предлагаемого подхода является изучение концентрационных зависимостей удельной электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости в стандартизованных условиях эксперимента: в растворах NaCl, на одном и том же образце мембранны. В набор паспортных характеристик ионообменной мембраны должны входить не только обменная емкость, влагосодержание, толщина пленок, но также модельные параметры κ_{iso} , G , f_2 , α , h_+ , h_- . Эти параметры представляют справочный материал, который может быть использован для оценки качества новых синтезированных полимерных мембран и при расчетах экономических характеристик технологических процессов.

Отработана процедура исследования мембран, состоящая из нескольких этапов: кондиционирование, приведение в равновесие с растворами электролита, тестирование, измерение концентрационных зависимостей транспортных свойств, компьютерная обработка экспериментальных кривых и параметризация. Проанализирован диапазон изменения параметров для промышленных ионообменных мембран отечественного и зарубежного производства, а также для ряда образцов синтетических мембран новых поколений.

Авторы выражают благодарность С.В. Тимофееву, Т. Sata, V. Grebenyuk, G. Pourcelly за представление образцов мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Auclair B., Nikonenko V., Larchet C., Metayer M., Damnak L. // J. Membr. Sci. 2002. V. 195. P. 89.
2. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 207.
3. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Паршиков С.Б. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1999. Вып. 25. С. 213.
4. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
5. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 1. С. 35.
6. Гнусин Н.П., Паршиков С.Б., Демина О.А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1316.
7. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев: Наукова думка, 1972.
8. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972.
9. Heitner-Wirguin C. // J. Membr. Sci. 1996. V. 120. P. 1.
10. Гнусин Н.П., Ивина О.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2461.
11. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Демина О.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1312.
12. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Кононенко Н.А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 173.
13. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // J. Membr. Sci. 2002. V. 209. № 2. P. 509.
14. Березина Н.П., Демина О.А., Гнусин Н.П., Тимофеев С.В. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1467.
15. Кириш Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Мембранны. 1999. № 1. С. 15.
16. Березина Н.П., Карпенко Л.В., Демина О.А., Кириш Ю.Э., Комкова Е.Н. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 596.
17. Комкова Е.Н., Wessling M., Krol J., Strathmann H., Березина Н.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 486.
18. Ивина О.П., Шохман М.Я. Березина Н.П., Коноваленко В.В., Недилько Т.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2758.
19. Медведев И.Н., Нефедова Г.З., Смагин В.Н., Коневникова Н.Е., Брауде К.П. Синтез, свойства и применение ионитовых мембран в электродиализе. М.: НИИТЭХИМ, 1985. Вып. 11.
20. Ионитовые мембранны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: НИИТЭХИМ, 1977.

21. Демина О.А., Березина Н.П., Сама Т., Демин А.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002.
22. Neosepta. Ion-Exchange Membranes. Japan, Tokuyama City: Tokuyama Soda Co., LTD, 1989.
23. Ionics. Bulletins. Cation-Transfer Membranes. Anion-Transfer Membranes. USA, Watertown: Ionics, Incorporated, 1990.
24. Березина Н.П., Комкова Е.Н. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 1. С. 5.
25. Komkova E.N., Krol J.J., Strathmann H., Berezina N.P. // ICOM'99. Toronto, 1999.
26. Аллатова Н.М., Андреев В.Н., Данилов А.И., Молодкина Е.А., Полукаров Ю.М., Березина Н.П., Тимофеев С.В., Боброва Л.П., Белова Н.Н. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1020.

Application of a Model Approach for Describing the Physicochemical Properties of Ion-Exchange Membranes

N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Demina, and N. P. Gnusin

*Kuban State University,
ul. Stavropol'skaya 149, Krasnodar, 350040 Russia*

Abstract—A system of transport and structural parameters is proposed that is based on a model of a swollen ion-exchange membrane as a polyphase system and on the use of the generalized conductivity principle. These parameters characterize the transport of ions and water through a structurally heterogeneous membrane, the volume fractions of the conducting phases, and their orientation with respect to the running electric current. The basic experimental data for determining the parameters are the concentration dependences of the specific conductivity and the diffusion and electroosmotic permeabilities under standardized experimental conditions. Information on the transport and structural parameters of commercial and prototype samples of ion-exchange membranes with polymer matrices of various nature is provided and discussed.