

СИНТЕЗ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

© 2020 г. Хуррам^а, Р. Салем^б, А. Гаффар^{а, *}, А. Мунавар^а, Н. Шахзад Али^а,
Т. Хуссейни^б, А. А. Квайзер^а

^аИнженерно-технологический Университет, Лахор, 54890 Пакистан

^буниверситетский колледж, Лахор, 54000 Пакистан

*e-mail: abdul.ghaffar@uet.edu.pk

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 02.08.2019 г.

Принята к публикации 08.10.2019 г.

В настоящее время отходы сырья для промышленности содержат многочисленные органические кислоты, которые попадают в водные потоки, вызывая нагрузку на окружающую среду и убыль ресурсов. Электродиализ играет важную роль в процессах очистки воды. В настоящей работе приготовлены различные анионообменные мембраны путем наливания раствора поли(винилхлорид-со-винилацетата) с равномерно распределенной анионообменной смолой полистирол–дивинилбензол–хлорид триметиламония. Эти мембраны обрабатывали, осажая на них полианилин методом полимеризации *in situ* за различные интервалы времени. Также была изготовлена катионообменная мембрана путем наливания раствора поли(винилхлорид-сополимер-винилацетата) с измельченной до микронного размера катионообменной смолой [сульфированный поли(стирол-сополимер-дивинилбензол)]. Разделение модельного раствора молочной кислоты проводили в четырехкамерном электродиализаторе при одном и том же напряжении с использованием анионообменной мембраны (с полианилиновым покрытием и без него) и катионообменной мембраны. Приготовленные различные виды модифицированных анионообменных мембран характеризовали методами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье/нарушенного полного внутреннего отражения (с целью идентификации функциональных групп в полимерной цепочке), сканирующей электронной микроскопии (для анализа морфологии поверхности) и термогравиметрического анализа (для определения термостойкости). Также измеряли электропроводность мембран четырехзондовым методом. Измеряли процент поглощения воды мембранами и их ионообменную емкость. Результаты измерения электродиализа показали, что за 30 мин эксперимента при напряжении 30 В сквозь анионообменную мембрану (не покрытую полианилином) в отделение сбора продукта прошли 14.78% лактат-ионов. В то же время мембраны с полианилиновым покрытием (время нанесения покрытия 2, 12 и 24 ч) обеспечили эффективность выделения молочной кислоты при том же напряжении, соответственно, на 21.65, 27.46 и 33.36%. Эти результаты ясно показывают, что более толстое полианилиновое покрытие оказывает положительное влияние на выделение молочной кислоты. Данная методика разделения потенциально перспективна для выделения органических кислот и аминокислот из промышленных стоков предприятий микробной ферментации.

Ключевые слова: полианилин, ионообменные мембраны, гетерогенные мембраны и электродиализ

DOI: 10.31857/S0424857020060092

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появились композитные мембраны на основе полимеров с “собственной” проводимостью [1, 2]. Эти композитные мембраны получили применение в различных мембранных процессах, таких как электродиализ [3–5], разделение газовых смесей [6], перфузия (испарение через полупроницаемую перегородку) и нано-фильтрация. Мембраны получают различными методами, такими как смешивание полимеров [7],

in situ полимеризация [8], “прививка” и электро-полимеризация. Среди многочисленных полимеров с “собственной” проводимостью наиболее подробно изучен полианилин [9].

Полианилин, полимер с “собственной” проводимостью, обладает уникальными свойствами, такими как относительная дешевизна, легкость синтеза, высокая “собственная” электронная проводимость, “легко настраиваемая” химия (с помощью оснований или кислот), а также экологичность и термостойкость [10–14].

Многочисленные исследования были посвящены модифицированию поверхностей твердых тел полианилиновыми пленками, которые служили активным составляющим электрода, в то время как подложка из смолы обеспечивала необходимые механические характеристики [5, 15].

Сообщалось о различных подходах к изготовлению мембран с использованием полианилина, включая наливание капель раствора на подложку, покрытие при погружении, фракционное вакуумное термическое осаждение и электрохимическое выращивание вольтамперометрическим, гальваностатическим или потенциостатическим методами [16].

Получение покрытий методом центрифугирования – наиболее часто применяемый метод получения пленок полианилина [17]. Основное препятствие на пути реализации этого подхода – это крайняя немногочисленность растворителей, полностью растворяющих полианилин, что необходимо для дальнейшего его осаждения при вращении подложки. Кроме того, у полученных таким образом пленок полианилина хуже адгезия к поверхности подложки. Поэтому у масштабируемого метода осаждения остаются проблемы с морфологической однородностью и контролем толщины пленок, осаждаемых на твердых подложках. *In situ* полимеризация анилина в ходе осаждения является перспективным, легко масштабируемым и простым методом получения гладких тонких пленок полианилина на подложках. Сообщалось, что адсорбция олигомеров анилина на верхней поверхности подложки играет ключевую роль в образовании пленок полианилина [18].

Исследования показали, что скорость осаждения, а также электронные и морфологические свойства тонких пленок полианилина сильно зависят от природы поверхности подложки, как гидрофобной, так и гидрофильной. Гидрофобные подложки дают более гладкие пленки при осаждении полианилина, чем гидрофильные [19].

В биохимической и химической промышленности ионообменные мембраны играют важнейшую роль, как наиболее продвинутые мембраны для процессов разделения [10]. Электродиализ привлекает к себе внимание в связи с выделением и очисткой органических кислот и аминокислот из стоков, так как он не опасен для окружающей среды [20, 21]. В настоящей работе мы исследовали эффективность разделения на покрытых полианилином композитных мембранах для выделения молочной кислоты путем электродиализа. Это может стать важнейшим их практическим применением в пищевой, химической и фармацевтической промышленности [22–24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Анионообменная смола состава полистирол–дивинилбензол–хлорид триметиламмония (PS-DVB-TAC; Mocolite PA 101) и сульфированный поли(стирол–сополимер–дивинилбензол) (SPS-DVB; mocolite PC003 ID) были приобретены на местном рынке и использовались после измельчения [400 меш (частиц на 1 линейный дюйм)]. Поли(винилхлорид–сополимер–винилацетат) (PVC-VA) был приобретен у частного поставщика Akbari store, а молочная кислота (88%, “ч. д. а.”) – у компании Sigma Adrich. Анилин, хлорид железа (FeCl_3), метилэтилкетон и фенолфталеин были приобретены у компании Merck (США). Соляная кислота и гидроксид натрия были приобретены у компании Sigma Aldrich. Поскольку все реактивы имели квалификацию “ч. д. а.”, они использовались без дополнительной очистки. На протяжении всего экспериментального исследования все растворы готовили на деионизованной воде.

Оборудование

Микрофотографии записывали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), используя микроскоп JEOL JSM-6480LV при различных увеличениях. Размер частиц анионообменных мембран определяли с помощью определителя размера частиц Litesizer-500 (Anton Paar GmbH) с регулируемым диапазоном 0.3 нм–10 мкм. Анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с использованием нарушенного полного внутреннего отражения выполняли на спектрометре JASCO FTIR 4100 в области 650–4000 см^{-1} . Электропроводность мембран измеряли четырехзондовым методом, используя прецизионный источник тока Keithley-6220 и 2182-наноамперметр. Источник потенциала – источник питания Adiget PS 3030DD. Термогравиметрический анализ мембран проводили в атмосфере азота на анализаторе Schimadzu TGA-50. Скорость нагрева мембран равнялась 20°C/мин.

Методика синтеза анионообменных мембран

Анионообменную смолу PS-DVB-TAC измельчали в ступке и оставили набухать в дистиллированной воде на срок более 24 ч. Затем ее снова растирали до более мелких частиц, проходящих сквозь сито 300–400 меш после сушки при 50°C в течение 6 ч. Добавляли PVC-VA (2.0 г) в растворителе метилэтилкетоне (16 г) и перемешивали в течение 4 ч. После образования прозрачного раствора добавляли анионообменную смолу PS-DVB-TAC (2.0 г) в растворе PVC-VA, после чего снова перемешивали в течение 4 ч до тех пор, пока смола полностью не распределилась в рас-

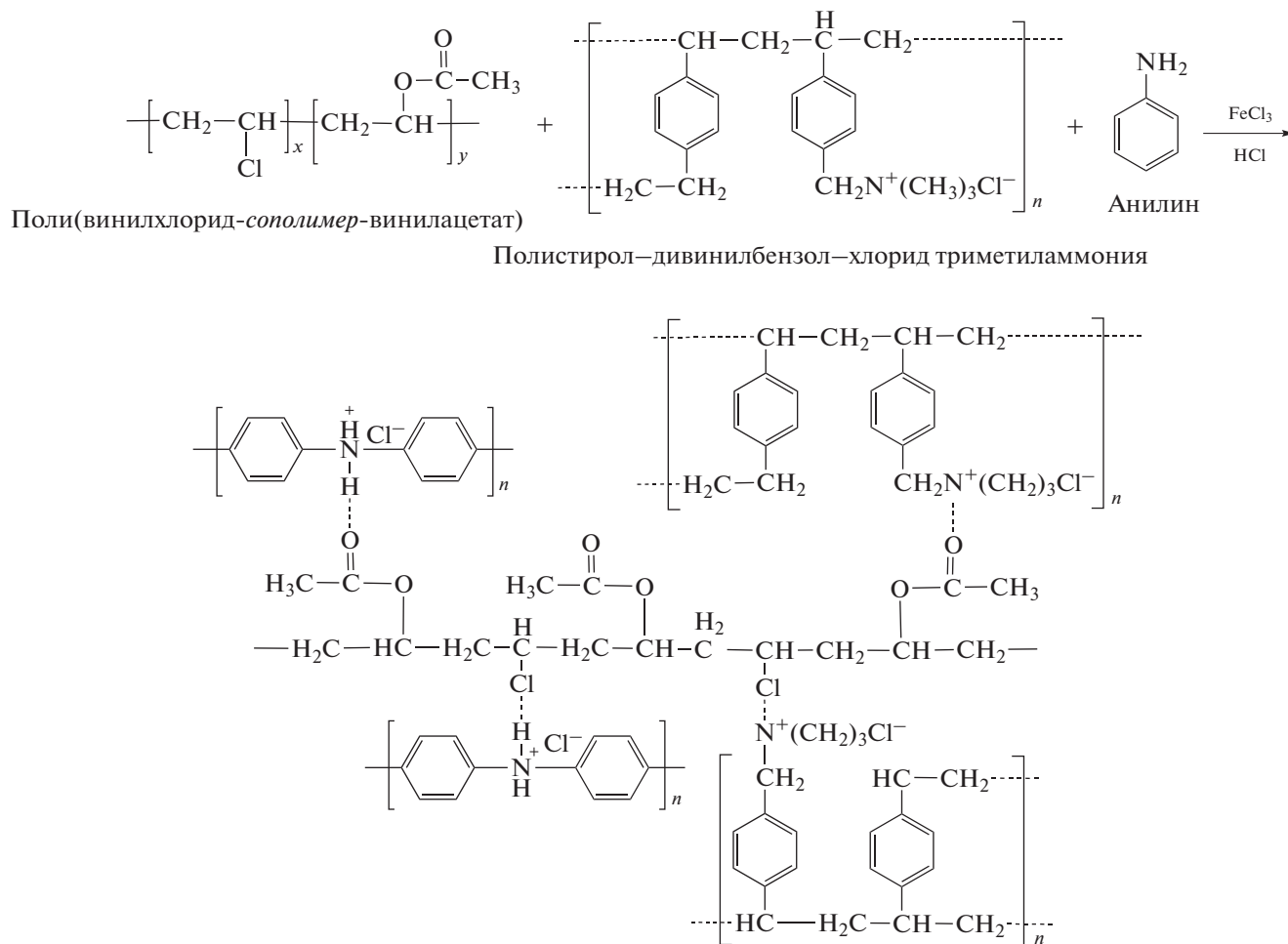


Рис. 1. Синтез покрытой полианилином композитной анионообменной мембраны.

творе. Затем этот раствор с полностью распределенной смолой наливали на стеклянную пластинку, разравнивали специальным ножом и давали растворителю испариться в течение 4 ч при 25°C. Образовавшуюся мембрану снимали с пластинки.

Растворы анилина (0.4 М) и FeCl₃ (0.3 М) в водном 0.4 М растворе HCl готовили по отдельности. Затем композитную мембрану PVC-VA + PS-DVB-TAC покрывали полианилином с помощью полимеризации *in situ*. С этой целью композитную мембрану PVC-VA + PS-DVB-TAC погружали в 0.4 М раствор хлористого анилина и медленно добавляли 0.3 М раствор FeCl₃. Осаждение полианилина продолжалось в течение 2, 12 или 24 ч, соответственно, на трех различных мембранах, и получались три мембраны, покрытые полианилином. По завершении осаждения, мембраны вынимали из раствора и промывали 1 М раствором HCl для того, чтобы удалить олигомеры, а затем снова промывали деионизованной водой. Подобным же образом готовили катионообменные мембраны, используя катионообменную

смолу SPS-DVB и растворитель PVC-VA в том же соотношении, что и при синтезе анионообменных мембран.

На рис. 1 схематически показан весь путь синтеза покрытых полианилином анионообменных мембран.

Поглощение воды

Для измерения процентного поглощения воды мембраны площадью около 2 см² вымачивали в деионизованной воде в течение 24 ч при комнатной температуре до достижения равновесия. После удаления избыточной воды фильтровальной бумагой мембраны взвешивали, а затем сушили в печи при 60°C в течение 4 ч, после чего вновь взвешивали. По разности веса влажной (W_{wet}) и сухой мембраны (W_{dry}) вычисляли процентное поглощение воды по следующей формуле [25–27]:

$$\text{Поглощение воды (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100.$$

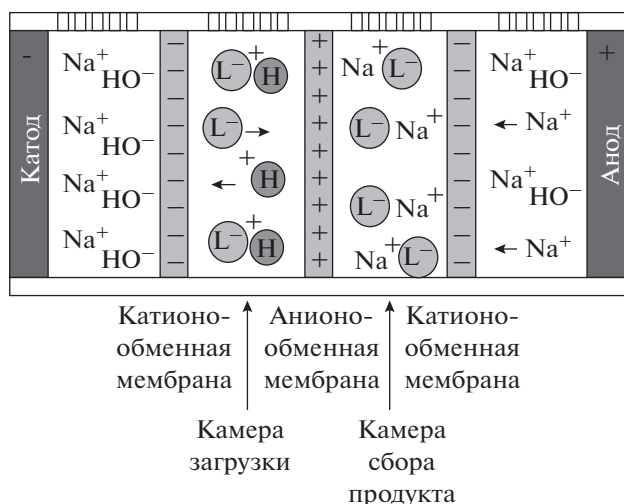


Рис. 2. Экспериментальный электродиализатор.

Ионообменная емкость

Образцы анионообменной мембраны площадью 2 см^2 без полианилинового покрытия PVC-VA + PS-DVB-TAC и мембраны, модифицированной полианилином, по отдельности погружали в 30 мл 0.1 М раствора NaOH на 24 ч. При этом хлорид-ионы, захваченные четвертичными аммониевыми компонентами мембраны и хиноидными компонентами полианилина, замещались ионами OH^- . Убыль гидроксильных ионов определяли титрованием 0.1 М раствором HCl, используя фенолфталеин в качестве индикатора. Перед сушкой эти мембраны промывали деионизованной водой. Ионообменную емкость определяли, как мэкв/г (миллиэквивалент OH^- на 1 г сухой мембраны), используя следующую формулу [26]:

$$\text{Ионообменная емкость (мэкв/г)} = \frac{V_{\text{NaOH}}(N_1 - N_2)}{W_{\text{dry}}}$$

Электропроводность

Электропроводность приготовленных “нано-мембран”, в том числе модифицированных полианилином, измеряли четырехзондовым методом. Для этого готовили круглый образец мембраны размером 3 см, вырубая его пробойником с диаметром 3 см, а затем измеряли его электропроводность четырехзондовым пробником, каждый зонд которого отстоял от соседнего на 0.2 см, имея в виду, что толщина мембраны (130–140 мкм) должна быть намного меньше расстояния между зондами. Вычисления проводили по следующей формуле [31]:

$$\text{Сопротивление } (\rho) = \frac{V}{I} C \left(\frac{d}{s} \right).$$

Здесь V — напряжение, I — ток, взятый из данных по электропроводности. Величина C — это попра-

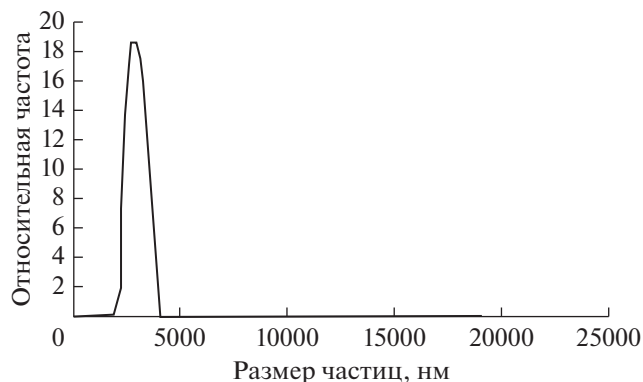


Рис. 3. Определение размера частиц анионообменной смолы PVC-VA + PS-DVB-TAC.

вочный фактор, его значение получали, разделив величину диаметра (d) образца мембраны на расстояние между зондами (s). Электропроводность рассчитывали, как обратную величину сопротивления, используя следующую формулу:

$$\text{Электропроводность } (\sigma) = 1/\text{Сопротивление}.$$

Электродиализ

Процесс электродиализа проводили в четырехкамерной электродиализной ячейке, представленной на рис. 2. Анодом и катодом служили титановые пластинки. Площадь рабочей поверхности этих электродов равнялась 12.56 см^2 . Анионо- и катионообменные мембраны собственного приготовления были использованы для выделения молочной кислоты. Площадь рабочей поверхности мембран равнялась 12.56 см^2 . Анодные и катодные пространства электродиализатора были заполнены 0.1 н раствором NaOH. Камера рядом с катодным отделением была выбрана в качестве камеры загрузки, а камера рядом с анодным отделением — как камера сбора продукта. В обе этих камеры был помещен 1%-ный раствор молочной кислоты.

Перед электродиализом мембраны помещали в соответствующие растворы на 24 ч. Все растворы готовили на деионизованной воде. Все эксперименты проводили при комнатной температуре в течение 30 мин с использованием источника постоянного напряжения (30 В); разделение молочной кислоты и других форм на покрытой полианилином анионообменной мембране наблюдали с помощью кислотно-щелочного титрования с фенолфталеином в качестве индикатора [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение размера частиц

Размер частиц анионообменной смолы лежит в пределах от 1.976 до 2.964 мкм (рис. 3). Наиболее часто встречается размер 2.4–2.5 мкм, что являет-

ся очень узким распределением и служит хорошим индикатором равномерного распределения частиц. Распределение частиц по размеру – очень важный фактор, потому что он оказывает влияние на фазовую морфологию мембран. Чем мельче частицы смолы, тем более однородной и гомогенной является фазовая морфология. По мере того, как частицы смолы укрупняются, фазовая морфология теряет регулярность и становится неоднородной. Поли(винилхлорид-сополимер-винилацетат) PVC-VA – пленкообразующий материал, в то время как частицы анионообменной смолы тугоплавкие и не способны образовывать пленки. По мере того как частицы смолы укрупняются, они влияют на образование сплошной пленки конечных мембран. По этой причине для получения анионообменных мембран с однородной фазой мы использовали смолу PS-BVB-TAC с очень мелкими частицами.

SEM-анализ

На рис. 4 приведены SEM-микрофотографии чистых полимерных мембран и их модифицированных полианилином версий. На рис. 4а дано SEM-микроизображение исходной мембраны из PVC-VA. Видна ее гладкая поверхность. На рис. 4б представлена грубая поверхностная текстура мембраны, образованной PVC-VA в сочетании с анионообменной смолой PS-DVB-TAC, с размером частиц 1.976–2.964 мкм. Рисунок 4в показывает результат осаждения полианилина на поверхность композитной мембраны по истечении двухчасовой полимеризации анилина. На рис. 4г показана плотная структура полианилина, осажденного на композитную мембрану путем полимеризации в течение 12 ч. На рис. 4д показана еще более плотная пленка полианилина, полученная на композитной мембране после 24 ч полимеризации.

Мы ожидали, что всегда существует сильное взаимодействие между бензоидными или хиноидными фрагментами полианилина, т.е. N–H или $-N^+=$ и Cl– или C=O-остатками в PVC-VA. Подобное же взаимодействие ожидается между четвертичным аммонием $C_4(N^+)$ в анионообменной смоле и функциональными компонентами PVC-VA. Это может влиять на покрытие мембраны PVC-VA + PS-DVB-TAC полианилином. При более сильном увеличении PVC-VA видно, что мембранная матрица пористая (см. SEM-изображение на врезке к рис. 4а).

Процент поглощения воды

Мембрана из PVC-VA гидрофобна, поэтому она не адсорбирует воду. Мембрана из PVC-VA + PS-DVB-TAC адсорбирует 10.67% воды, благодаря присутствию в смоле функциональных чет-

Таблица 1. Поглощение H₂O (%) немодифицированными и покрытыми полианилином мембранами PVC-VA + PS-DVB-TAC

№	Мембраны	Поглощение воды, %
1	PVC-VA	0.00
2	PVC-VA + PS-DVB-TAC	10.67
3	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (2 ч)	16.56
4	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (12 ч)	23.72
5	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (24 ч)	29.33

Таблица 2. Ионообменная емкость (мэкв/г) немодифицированных и покрытых полианилином мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC

№	Мембраны	Ионообменная емкость
1	PVC-VA + PS-DVB-TAC	1.268
2	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (2 ч)	1.417
3	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (12 ч)	1.724
4	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (24 ч)	1.976

вертичных аммониевых групп. В мембране PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (2 ч полимеризации) поглощение воды существенно больше: 16.56%, благодаря совместному влиянию функциональных бензоидных, хиноидных и четвертичных аммониевых групп. А в мембране PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (12 ч) поглощение воды (23.72%) еще более возрастает с ростом продолжительности полимеризации для получения полианилинового покрытия. Более того, в мембране PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (24 ч полимеризации) поглощение воды равняется 29.33%; это показывает, что дальнейшее увеличение продолжительности полимеризации полианилинового покрытия приводит к росту толщины полианилина на композитной мембране.

Результаты исследования процента поглощения воды, приведенные в табл. 1, доказывают существование тенденции роста поглощения воды с ростом времени осаждения на мембрану полианилинового покрытия.

Ионообменная емкость

В табл. 2 приведены значения ионообменной емкости композитной мембраны PVC-VA + PS-DVB-TAC и такой же мембраны, модифицированной полианилином. Значение ионообменной

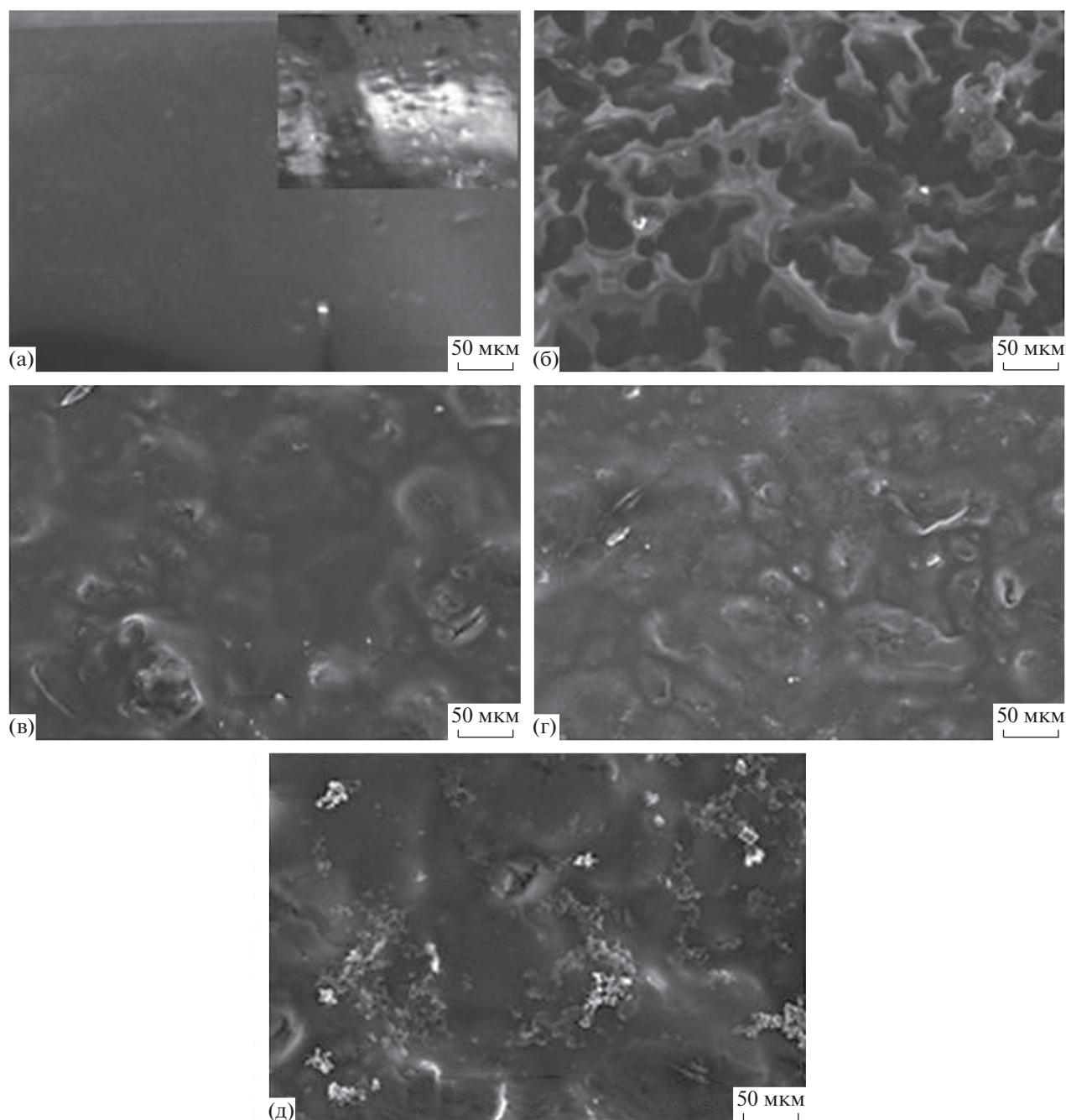


Рис. 4. SEM-микрофотографии (а) исходной мембраны PVC-VA, (б) анионообменной мембраны PVC-VA + PS-DVB-TAC и покрытых полианилином мембран; время полимеризации полианилина: (в) 2, (г) 12, (д) 24 ч. Врезка в (а): микрофотография мембраны PVC-VA при более сильном увеличении.

емкости мембраны PVC-VA + PS-DVB-TAC равняется 1.268, что объясняется присутствием способных обмениваться функциональных хлоридных групп на четвертичном триметиламмонии. Тенденции в ионообменной емкости аналогичны таковым в % поглощения воды. Значение ионообменной емкости мембраны, покрытой полианилином в течение 2 ч, увеличилось до 1.417 благодаря синергическому эффекту способных об-

мениваться хлоридных групп, связанных с хиноидными ($-N^{+}=$) и четвертичными аммониевыми функциональными группами. Это же можно наблюдать для роста поглощения воды мембраной, покрытой полианилином за 2 ч.

Значение ионообменной емкости мембраны, модифицированной полианилиновым покрытием, осаждаемым в течение 12 ч, увеличилось еще более (до 1.724). Это, вероятно, объясняется обра-

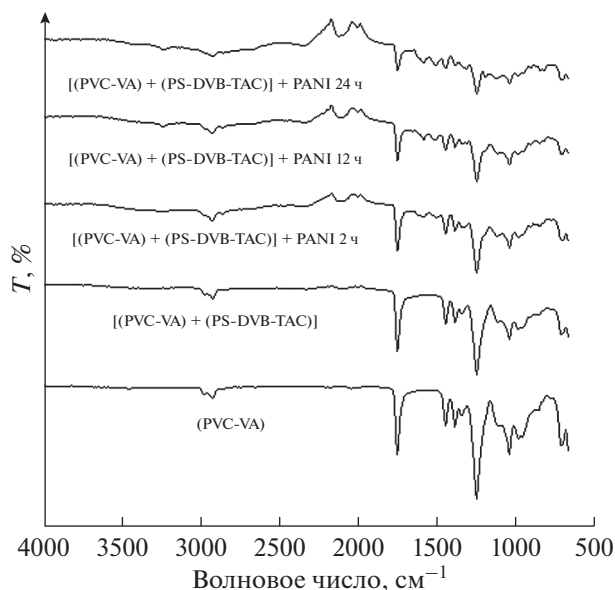


Рис. 5. ИК-спектры с преобразованием Фурье мембран PVC-VA и покрытых полианилином мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC.

зованием толстого полианилинового покрытия с обменивающимися хлоридными группами на четвертичном аммонии в смоле. Наконец, значение ионообменной емкости мембраны, покрытой полианилином в течение 24 ч, выросло еще больше (до 2.04). Это означает, что с ростом толщины полианилинового покрытия композитной мембраны растет и число обменивающихся хлоридных групп.

Выявление структуры

Для исследования структуры ионообменных мембран был использован анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (рис. 5); пик поглощения дан в табл. 3. Пик в спектрах при 689 см⁻¹ свидетельствует о наличии C-I, при 1737 см⁻¹ – относится к валентным колебаниям связи C=O, а при 1232 см⁻¹ – к валентным колебаниям связи C–O. Мы наблюдали, что с ростом времени осаждения полианилина высоты этих пиков снижаются. Пик четвертичного амина (CN⁺) наблюдается при 1367 см⁻¹, а полоса валентных колебаний связи C–H – при 2913 см⁻¹. Пик при 3234 см⁻¹ отнесен к связи N–H; его уширение объясняется водородным связыванием группы C=O.

Термогравиметрический анализ

На рис. 6 приведены термогравиметрические кривые пленок PVC-VA, PVC-VA + PS-DVB-TAC и модифицированных полианилином пленок

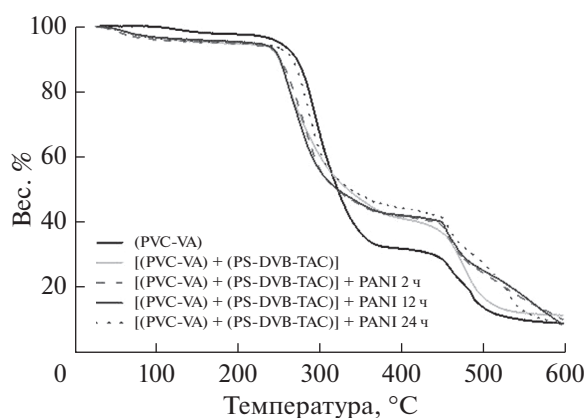


Рис. 6. Термогравиметрические кривые мембран PVC-VA и покрытых полианилином композитных мембран.

PVC-VA + PS-DVB-TAC, приготовленных методом наливания раствора. Для PVC-VA, потеря веса между 60 и 270°C объясняется удалением влаги, остатков растворителя – метилэтилкетона и летучих примесных компонентов. Вторая потеря веса между 270 и 360°C может быть отнесена за счет удаления хлористого водорода и деацетификации PVC-VA; она приводит к образованию полианина, который далее разлагается при 400–580°C до молекул с меньшим молекулярным весом [29, 30]. Выше этой температуры образуются углеродистые остатки полимера и зола, что следует из профиля термогравиметрической кривой.

Потеря веса в мембранах PVC-VA + PS-DVB-TAC по сравнению с мембранами PVC-VA начинается при меньших температурах (30–270°C), и это говорит об удалении воды, захваченной в смоле PS-DVB-TAC. Более того, происходит и удаление аминов, хлористого водорода и деацетификация, благодаря присутствию в анионообменной смоле четвертичных аммониевых остатков. Меньшую потерю веса во второй переходной области (270–360°C) можно приписать меньшей степени удаления хлористого водорода и деацетификации; это – следствие меньшей доли PVC-VA

Таблица 3. Характеристики ИК-пиков (см⁻¹) немодифицированных и покрытых полианилином мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC

№	Волновое число, см ⁻¹	Отнесено за счет
1	689 валентные колебания	C-I
2	1737 валентные колебания	C=O
3	1232 валентные колебания	C–O (C–O–C)
4	1367 валентные колебания	CN ⁺
5	2913 валентные колебания	C–H
6	3234 валентные колебания	N–H

Таблица 4. Электропроводность (См см^{-1}) немодифицированных и покрытых полианилином мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC

№	Мембраны	Электропроводность $\sigma \times 10^{-7}$, См см^{-1}
1	PVC-VA + PS-DVB-TAC	0.009
2	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (2 ч)	0.16
3	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (12 ч)	0.78
4	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (24 ч)	3.4

в композитной мембране PVC-VA + PS-DVB-TAC. Подобным же образом между 360 и 540°C сравнение потери веса с мембраной PVC-VA указывает на плавление и последующую карбонизацию анионообменной смолы с одновременным удалением газообразных продуктов.

В случае композитных мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC, покрытых полианилином за 2, 12 и 24 ч, наибольшая потеря веса происходит при 30–270°C, в отличие от исходной композитной мембраны PVC-VA + PS-DVB-TAC. Здесь полианилин допирован HCl, который высвобождается из полианилина вместе с влагой. В области температур 270–360°C по сравнению с мембраной PVC-VA + PS-DVB-TAC наблюдается тренд на снижение потери веса, показывающий, что с ростом толщины полианилинового покрытия повышается и термостойкость мембран.

Уменьшение потери веса композитных мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC, модифицированных полианилином, в сравнении с мембранами

PVC-VA + PS-DVB-TAC, в области температур 450–560°C указывает на то, что осаждение полианилина уменьшает интенсивность удаления аминов, хлористого водорода и деацетиляции мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC и повышает стабильность покрытых полианилином мембран.

Измерение электропроводности

В табл. 4 приведены результаты измерений электропроводности, которые показывают, что электропроводность мембран лежит в пределах от 0.009×10^{-7} до 3.4×10^{-7} См см^{-1} . С ростом продолжительности осаждения полианилина проводимость композитных мембран также растёт.

Электродиализ

После проведения электродиализа концентрацию молочной кислоты в камере загрузки определяли титрованием 0.01 н раствором NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора. Перед проведением электродиализа провели глухой опыт – определение 1%-ной молочной кислоты. Экспериментальные результаты выделения молочной кислоты сведены в табл. 5.

Приведенные в табл. 5 результаты показывают, что в отсутствие полианилинового покрытия анионообменная мембрана способна выделить до 14.78% молочной кислоты. В то же время у анионообменных мембран с полианилиновым покрытием, осажденным за 2 и 12 ч, эффективность выделения молочной кислоты составляет, соответственно, 21.65 и 27.46%. Более того, процент выделения молочной кислоты с помощью мембраны, покрытой полианилином за 24 ч, составил 33.36%. При проведении процесса электродиализа

Таблица 5. Эффективность выделения молочной кислоты для немодифицированных и покрытых полианилином мембран; продолжительность электродиализа 30 мин

№	Мембраны	Начальная концентрация молочной кислоты в камере загрузки	Конечная концентрация молочной кислоты после электродиализа в камере загрузки, г/100 мл	Разность начальной и конечной концентраций молочной кислоты, г	Выделение молочной кислоты электродиализом, %
1	PVC-VA	1.136	1.136	0.00	0.00
2	PVC-VA + PS-DVB-TAC	1.136	0.968	0.168	14.78
3	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (2 ч)	1.136	0.89	0.246	21.65
4	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (12 ч)	1.136	0.89	0.312	27.46
5	PVC-VA + PS-DVB-TAC + полианилин (24 ч)	1.136	0.757	0.379	33.36

за было отмечено, что затраты энергии варьировали от 1.5 до 0.8 кВт ч/кг, а выход по току (η) — от 60 до 80% и повышался с толщиной полианилинового покрытия. Эти результаты говорят о том, что с ростом толщины полианилинового покрытия процент выделения молочной кислоты увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенные анионообменные мембраны синтезированы путем покрытия полимерных анионообменных мембран PVC-VA + PS-DVB-TAC полианилином. Полианилин был осажден на анионообменные мембраны методом полимеризации анилина *in situ* за различное время. SEM-микротографии мембран, покрытых полианилином, показывают, что толщина полианилиновых покрытий зависит от продолжительности осаждения. Более того, с ростом времени осаждения полианилиновые покрытия уплотняются. Специфическое взаимодействие между полианилином и PVC-VA + PS-DVB-TAC-мембраной подтверждено также методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Полианилиновое покрытие положительно влияет на ионообменную емкость и поглощение воды полученными мембранами. С ростом продолжительности осаждения полианилина поведение мембран улучшается. Измерения электропроводности показали, что с ростом толщины полианилинового покрытия электропроводность также увеличивается. Экспериментальные результаты показывают, что способность этих мембран к разделению кислот при приложении постоянного потенциала повышается с толщиной слоя полианилина. Описанные мембраны перспективны в промышленной очистке сточных вод от органических кислот.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qaiser, A.A., Hyland, M.M., and Patterson, D.A., Control of polyaniline deposition on microporous cellulose ester membranes by *in situ* chemical polymerization, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 113, p. 14986.
2. Rohani, R., Yusoff, I.I., and Efdi, F.A.M., Polyaniline Composite Membranes Synthesis in Presence of Various Acid Dopants for Pressure Filtration, *J. Kejuruteraan*, 2017, vol. 29, p. 121.
3. Shkirskaya, S.A., Senchikhin, I.N., Kononenko, N.A., and Roldugin, V.I., Effect of polyaniline on the stability of electrotransport characteristics and thermochemical properties of sulfocationite membranes with different polymer matrices, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 78.
4. Loza, N.V., Loza, S.A., Kononenko, N.A., and Magalyanov, A.V., Ion Transport in sulfuric acid solution through anisotropic composites based on heterogeneous membranes and polyaniline, *Pet. Chem.*, 2015, vol. 55, p. 724.
5. Montes-Rojas, A., Rentería, J.A.Q., and Chávez, N.B.J., Influence of anion hydration status on selective properties of a commercial anion exchange membrane electrochemically impregnated with polyaniline deposits, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 25208.
6. Sairam, M., Nataraj, S.K., and Aminabhavi, T.M., Polyaniline Membranes for Separation and Purification of Gases, Liquids, and Electrolyte Solutions, *Sep. Purif. Rev.*, 2006, vol. 35, p. 249.
7. Amado, F.D.R., Rodrigues, L.F., and Rodrigues, M.A.S., Development of polyurethane/ polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis, *Desalination*, 2005, vol. 186, p. 199.
8. Nagarale, R.K., Gohil, G.S., and Shahi, V.K., Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/ polyaniline composite membranes, *J Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, p. 162.
9. Stejskal, J., Sapurina, I., and Trchová, M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, vol. 35, p. 1420.
10. Hosseini, S.M., Jeddi, F., and Nemati, M., Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations, *Desalination*, 2014, vol. 341, p. 107.
11. Ćirić-Marjanović, G., Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.*, 2013, vol. 177, p. 1.
12. Zhao, S., Wang, Z., and Wei, X., Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using PANiEB as both pore forming agent and hydrophilic modifier, *J. Membr. Sc.*, 2011, vol. 385, p. 251.
13. Qaiser, A.A., Hyland, M.M., and Patterson, D.A., Surface and charge transport characterization of polyaniline-cellulose acetate composite membranes, *J. Phys. Chem. B.*, 2011, vol. 115, p. 1652.
14. Farrokhzad, H., Moghbeli, M.R., Van Gerven, T. and Van der Bruggen, B., Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline, *React. Funct. Polym.*, 2015, vol. 86, p. 161.
15. Hosseini, S. M., Jashni, E., Habibi, M., and Van der Bruggen, B., Fabrication of novel electrodialysis heterogeneous ion exchange membranes by incorporating polyaniline /GO functionalized composite nanoplates, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1789.
16. Blinova, N.V., Stejskal, J., Fréchet, J.M.J., and Svec, F., Effect of reaction conditions on film morphology of polyaniline composite membranes for gas separation, *J. Polym. Sci. A: Polym Chem.*, 2012, vol. 50, p. 3077.
17. Chinn, D. and Janata, J., Spin-cast thin films of polyaniline, *Thin Solid Films*, 1994, vol. 252, p. 145.
18. Sapurina, I., Riede, A., and Stejskal, J., In-situ polymerized polyaniline films: 3. Film formation, *Synth. Met.*, 2001, vol. 123, p. 503.

19. Wang, P.C., Huang, Z., and MacDiarmid, A.G., Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface, *Synth. Met.*, 1999, vol. 101, p. 852.
20. Xu, T. and Huang, C., Electrodialysis-based separation technologies: a critical review, *AIChE J.*, 2008, vol. 54, p. 3147.
21. Eliseeva, T.V., Shaposhnik, V.A., Krisilova, E.V., and Bukhovets, A.E., Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis, *Desalination*, 2009, vol. 241, p. 86.
22. Doležel, M. and Machuča, L., Production of Lactic Acid by Ion Substitution in 3-Compartment Electrodialysis and Comparing of Stack Arrangements, *Period. Polytech-Chem.*, 2015, vol. 59, p. 247.
23. Lech, M. and Trusek, A., Batch electrodialysis of lactic acid obtained from LAB fermentation, *pol., J. Chem. Tech.*, 2018, vol. 20, p. 81.
24. Hábová, V., Melzoch, K., Rychtera, M., and Sekavová, B., Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth, *Desalination*, 2004, vol. 162, p. 361.
25. Hassanvand, A., Wei, K., Talebi, S., Chen, G.Q., and Kentish, S.E., The role of ion exchange membranes in membrane capacitive deionisation, *Membranes*, 2017, vol. 7, p. 54.
26. Ezzeldin, H.A., Apblett, A., and Foutch, G.L., Synthesis and Properties of Anion Exchangers Derived from Chloromethyl Styrene Codivinybenzene and Their Use in Water Treatment, *Int. J. Polym. Sci.*, 2010, vol. 2010, p. 1.
27. Sharma, S., Dinda, M., Sharma, C. R., and Ghosh, P.K., A safer route for preparation of anion exchange membrane from inter-polymer film and performance evaluation in electrodialytic application, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 459, p. 122.
28. Guo, R.-Q., Wang, B.-B., Jia, Y.-X., and Wang, M., Development of acid block anion exchange membrane by structure design and its possible application in waste acid recovery, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, vol. 186, p. 188.
29. Malik, M.S., Qaiser, A.A., and Arif, M.A., Structural and electrochemical studies of heterogeneous ion exchange membranes based on polyaniline -coated cation exchange resin particles, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 115046.
30. Galíková, A., Šubrt, J., Bastl, Z., and Kupčík, J., Thermal degradation of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) and its laser-derived analogue, *Thermochim. Acta*, 2006, vol. 447, p. 75.
31. Smits, F.M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Syst. Tech. J.*, 1958, vol 37, p. 711.