

УДК 544.6.076.342,66.087.97,544.725.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИАНИЛИНОМ

© 2022 г. Н. В. Лоза<sup>а</sup>, \*, К. А. Таран<sup>а</sup>, К. А. Кутенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: Nata\_Loza@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

На основании анализа результатов сорбционных экспериментов, изучения влияния природы окислителя на разных этапах получения композитов разработана методика модифицирования анионообменных мембран сульфированным полианилином методом окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты *in situ*. Образование модификатора в мембранах доказано на основании анализа ИК НПВО спектров образцов. Изучение физико-химических и транспортных свойств композитных мембран показало, что синтез модификатора приводит к существенному снижению обменной емкости от 3.41 до 1.65 ммоль/г<sub>сух</sub> для мембраны МА-40 и от 0.87 до 0.21 ммоль/г<sub>сух</sub> для МА-41. Удельная электропроводность композита на основе мембраны МА-40 при этом увеличивается в растворах хлорида натрия в 2–3 раза, а для композита на основе мембраны МА-41 наблюдается снижение этой характеристики в 1.5–2 раза. Обнаружена асимметрия вольтамперных характеристик композитных мембран, подтверждающая градиентный характер распределения модификатора.

**Ключевые слова:** анионообменная мембрана, сульфированный полианилин, окислительная полимеризация, модифицирование, электропроводность, диффузионная проницаемость, предельный диффузионный ток

**DOI:** 10.31857/S2218117222050078

### ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии являются весьма перспективными и в некоторых случаях незаменимыми для решения задач очистки и разделения жидких сред в самых разных отраслях экономики [1, 2]. Свойства ионообменных мембран определяют эффективность электромембранных технологий. Гетерогенные электродиализные мембраны являются вариантом выбора для реализации электродиализных процессов. Однако не всегда коммерческие мембраны в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Так существуют задачи, связанные не с полным удалением ионных примесей, а с разделением на компоненты, например, кислоты и соли или много- и однозарядные ионы. В этом случае необходимо наличие селективности не просто по знаку заряда, но и по его величине или по размеру иона. Для решения такой задачи наиболее перспективным выглядит возможность создания на поверхности мембран тонкого слоя, содержащего функциональные группы с зарядом фиксированных ионов, противоположных по знаку фиксирован-

ным ионам базовой мембраны [3, 4]. В этом случае за счет более сильного электростатического отталкивания однозарядные ионы будут проходить через мембрану, а полизарядные – оставаться в растворе [5]. Весьма эффективным модификатором, позволяющим создать барьерный слой на поверхности катионообменных мембран, является полианилин. Внедрение этого модификатора в поверхностные слои мембран придает им специфическую зарядовую селективность для разделения одно- и двухзарядные катионов, а также снижает электроосмотическую проницаемость мембран, что повышает эффективность предельного электродиализного концентрирования [6].

Способы модифицирования катионообменных мембран полианилином хорошо известны: синтез непосредственно в матрице мембраны путем окислительной полимеризации анилина, введение готового полианилина или его получение в растворе пленкообразующего полимера с последующим приготовлением мембраны поливом [7–9]. При этом для получения композитов на основе катионообменных мембран и полианили-

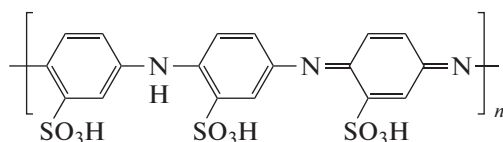


Рис. 1. Структурная формула СПАНИ.

на с поверхностным распределением модификатора используются окислители, являющиеся ко-ионами по отношению к мембране [10]. Это затрудняет проникновение окислителя в фазу мембраны из-за доннановского исключения ко-ионов и приводит к тому, что реакция полимеризации протекает преимущественно в растворе у поверхности мембраны или в ее поверхностных слоях. В случае получения композитов с объемным распределением модификатора в качестве окислителя используются противоионы, например, ион  $\text{Fe}^{3+}$ . В этом случае реакция полимеризации протекает непосредственно в фазе мембраны [9]. Кроме того, хорошо известно, что порядок обработки рабочими растворами мономера (анилина) и окислителя в ходе получения модифицированных катионообменных мембран имеет большое значение и влияет как на характер распределения модификатора, так и на свойства получаемых композитных мембран [7, 11]. Так лучший результат обеспечивается в случае, когда на первом этапе катионообменная мембрана насыщается анилином, а на втором происходит его полимеризация под действием окислителя [12, 13].

Полианилин используется и для модифицирования или приготовления анионообменных мембран [14–16]. Для получения таких модификаций используются методы, применяемые для катионообменных мембран. В этом случае также важен порядок воздействия на мембраны растворов мономера и окислителя. Поскольку катион фенил-аммония является по отношению к анионообменной мембране ко-ионом и уже он электростатически вытесняется из фазы мембраны, на первом этапе целесообразно мембрану перевести в форму противоионов, являющихся окислителями анилина, например, персульфат или бихромат-анионов. На втором этапе мембрана в форме противоионов-окислителей помещается в раствор мономера, что приводит к его полимеризации на поверхности мембраны [16, 17]. Анализ литературы показывает, что включение полианилина в матрицу анионообменных мембран приводит к снижению диффузионной проницаемости [15], увеличению удельной электропроводности [17] и обменной емкости мембран [15, 16], снижению чисел переноса к однозарядным ионам и их повышению к двухзарядным [15, 16], появлению асимметрии вольтамперных характеристик мем-

бран с градиентным распределением модификатора [14].

Использование в качестве модификатора вместо полианилина сульфированного полианилина, который обладает катионообменными свойствами благодаря наличию сульфогрупп, может быть весьма перспективным с точки зрения наличия специфической зарядовой селективности у таких материалов. Анализ литературы показывает, что сульфированный полианилин можно получить непосредственно полимеризацией 2-аминобензолсульфонокислоты [18], сополимеризацией 2-аминобензолсульфонокислоты или 3-аминобензолсульфонокислоты и анилина [19], что позволяет получать полимер с разной степенью сульфирования, однако при этом сильно снижается выход целевого продукта [20], а также сульфированием готового полианилина. В последнем случае для введения сульфогрупп в полимер используются агрессивные агенты, например, хлорсульфоновая кислота или концентрированная серная кислота [21], что не позволяет применять данный способ для сульфирования полианилина в мембране, поскольку это может привести к разрушению капроновой армирующей ткани гетерогенных мембран. Поэтому для получения такого модификатора подходит только вариант с использованием в качестве мономера 2-аминобензолсульфонокислоты. Реакция полимеризации 2-аминобензолсульфонокислоты протекает аналогично реакции полимеризации анилина [22]. В результате образуется полимер с регулярной структурой “головастик” (рис. 1).

Таким образом, целью данной работы является оценка возможности получения композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина методом окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфонокислоты *in situ* и определение основных физико-химических и транспортных свойств полученных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реактивы. Методика получения композитных мембран*

В качестве исходных мембран использовались два типа промышленно производимых материалов марки МА-40 и МА-41 производства ОАО “Щекиноазот”. Обе мембраны являются гетерогенными, т.е. представляют собой смесь ионообменной смолы, полиэтилена низкого давления и капроновой ткани, которая обеспечивает дополнительную механическую прочность. Для изготовления мембраны МА-40 используется анионообменная смола смешанной основности ЭДЭ-10П, которая является продуктом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином и содержит главным образом вторичные и третичные

аминогруппы, а также небольшое количество четвертичных аминогрупп [23]. В состав мембраны МА-41 входит сильноосновная анионообменная смола АВ-17 на основе полистирола с дивинилбензолом, содержащая четвертичные аммониевые основания.

Перед использованием мембраны прошли стандартную подготовку по методике, подробно описанной в [23]. Перед модифицированием мембраны были переведены в форму сульфат-ионов, для чего мембраны на 48 ч помещались в 10% раствор сульфата натрия, после чего отмывались деионизованной водой.

Для получения сульфированного полианилина (СПАНИ) использовался мономер 2-аминобензолсульфокислота (Sigma-Aldrich, США), персульфат аммония (х. ч., ООО “Невареактив”, Россия), перманганат калия (х. ч., ООО “Невареактив”, Россия), перекись водорода (х. ч., ООО “Невареактив”, Россия), деионизованная вода с удельной электропроводностью 4–6 мкСм/см.

Сульфированный полианилин образовывался в результате реакции окислительной полимеризации под действием различных окислителей. Во всех случаях в качестве мономера использовался 0.1 М раствор 2-аминобензолсульфокислоты в воде. Модифицирование мембран осуществлялось двумя способами. В первом варианте мембрана помещалась в емкость с рабочими растворами, содержащими окислитель и мономер, и в результате получали мембраны, с поверхностями, модифицированными СПАНИ и предположительно объемным или градиентным распределением модификатора от поверхности в объем мембраны. Во втором варианте синтез модификатора осуществлялся в несимметричных условиях в двухкамерной ячейке, камеры которой были разделены анионообменной мембраной, предварительно насыщенной окислителем. Одна из камер содержала воду, а вторая – раствор мономера. При этом получали образцы с неравномерным распределением модификатора по толщине мембраны. После прерывания контакта с растворами, содержащими окислитель и мономер, мембрану на сутки помещали в 0.1 М раствор серной кислоты, после чего отмывали деионизованной водой.

#### *Методики определения физико-химических и транспортных свойств мембран*

Обменная емкость мембран (Q) определялась по стандартной методике, когда образец мембраны в ОН-форме массой около 2 г помещается в 100 мл 0.1 М HCl на 24 ч, после чего определяется остаточная концентрация соляной кислоты в растворе. Влагосодержание мембран (W) определялось методом воздушно-тепловой сушки при тем-

пературе 100°C. Толщина (l) и влагосодержание определялись для образцов в форме хлорид-анионов.

Определение сорбционной емкости по мономеру (а, ммоль/г) анионообменными мембранами проводилось на основании убыли мономера из раствора. Исходные образцы мембран находились в форме хлорид-анионов. Концентрация 2-аминобензолсульфокислоты в водном растворе определялась фотометрическим методом, основанном на реакции мономера 2-аминобензолсульфокислоты с п-диметиламинобензальдегидом.

Удельная электропроводность (k) определялась из активной части импеданса ртутно-контактным методом с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем импеданса FRA-32 (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды). Коэффициент диффузионной проницаемости (P) и плотность диффузионного потока определялись на основании кинетической зависимости изменения концентрации деионизованной воды в результате переноса электролита через мембрану по методике, подробно описанной в работе [24].

Все измерения проводились при температуре 25°C. Перед определением удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны уравнивались с рабочим раствором. Перед определением влагосодержания, толщины и обменной емкости мембраны отмывались деионизованной водой. Погрешности определения всех физико-химических величин составляют около 5%.

Вольтамперные кривые ионообменных мембран измерялись в 0.05 моль/л растворе хлорида натрия по методике, описанной в [14]. В качестве основных параметров вольтамперной характеристики (ВАХ) мембраны были использованы величина предельного тока ( $i_{lim}$ ), наклон омического участка, соответствующий проводимости электромембранной системы (ЭМС), протяженность плато предельного тока ( $\Delta$ ). Погрешность определения плотности предельного тока не превышает 5%, для остальных параметров погрешность составляет около 10%.

ИК-спектры поверхностей мембран в воздушно-сухом состоянии измерены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Выбор условий получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран*

В ранее выполненных работах были определены условия для модифицирования анионообмен-

**Таблица 1.** Физико-химические свойства композиционных и базовых анионообменных мембран

Мембрана	$Q$ , ммоль/Г <sub>сух</sub>	$W$ , %	$l$ , мкм	$a$ , ммоль/Г
МА-40	3.41	37	520	1.15
МА-40/СПАНИ	1.65	42	520	–
МА-41	0.87	38	440	1.22
МА-41/СПАНИ	0.21	24	460	–

ных мембран полианилином [14, 17], где первым этапом получения композитов является перевод анионообменной мембраны в форму персульфат-анионов, под действием которых затем происходит полимеризация анилина. Поскольку 2-аминобензолсульфокислота содержит сульфогруппу и аминогруппу, она является цвиттер-ионом и может выступать в качестве противоиона по отношению к анионообменным мембранам. В этом случае возможным вариантом проведения процедуры модифицирования будет насыщение мембраны мономером и дальнейшее воздействие на нее окислителем. В связи с этим был выполнен эксперимент по определению сорбции мономера исходными мембранами МА-40 и МА-41. Оказалось, что сорбционная емкость по 2-аминобензолсульфокислоте для обеих мембран достигает значительных величин, при чем для мембраны МА-41 эта величина превышает значение ее обменной емкости (табл. 1). На основании этих результатов можно предположить, что сорбция мономера может идти по механизму ионного обмена

и классической физической сорбции. Таким образом, в качестве первого этапа получения композитов может быть использовано насыщение мембран мономером.

Для определения условий получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран был выполнен оценочный опыт с мембраной МА-41, в котором варьировались порядок насыщения мембран окислителем и мономером, природа окислителя ( $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$  и  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) и соотношение между окислителем и мономером в растворе. Так в качестве окислителя были использованы неэлектролит  $H_2O_2$ , противоион персульфат – анион и коион  $Fe^{3+}$ . Для насыщения образца мономером на первом этапе использовался раствор 0.1 М мономера. Условия получения композитов приведены в табл. 2. Контроль за синтезом осуществлялся визуально, поскольку образование олигомеров и полимера поли(2-аминобензолсульфокислоты) сопровождается изменением цвета раствора и мембран.

Самая низкая скорость реакция полимеризации обнаружена в случае окисления перекисью водорода. При этом для образца № 0.1, при модифицировании которого мономер отсутствовал в растворе, наблюдается образование преимущественно олигомеров, на что указывает розовая окраска мембраны. При этом во всех случаях наличие в растворе мономера приводит к образованию полимера независимо от того, была ли мембрана предварительно им насыщена. Кроме того, для всех образцов, кроме образца 0.1 и 2.1 образо-

**Таблица 2.** Условия получения композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран

№ образца	Этап 1	Этап 2 (состав раствора)	Время появления окрашивания	
			раствора	мембраны
<i>Окислитель: перекись водорода</i>				
0.1	Насыщение мономером	0.125 М $H_2O_2$	>4 ч	>4 ч
0.2	–	0.125 М $H_2O_2$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	1 ч
<i>Хлорид железа (III)</i>				
1.1	Насыщение мономером	0.1 М $FeCl_3$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	>30 мин
1.2	–	0.1 М $FeCl_3$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	1–2 мин	>30 мин
1.3	Насыщение мономером	0.1 М $FeCl_3$	1–2 мин	>30 мин
<i>Персульфат аммония</i>				
2.1	Насыщение мономером	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	>4 ч	>4 ч
2.2	–	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	30 мин–1 ч	>30 мин
2.3	Насыщение мономером	0.125 М $(NH_4)_2S_2O_8$	1–2 ч	>30 мин
2.4	Насыщение мономером	1 М $(NH_4)_2S_2O_8$ + 0.1 М $C_6H_7NSO_3$	30 мин–1 ч	>30 мин
2.5	Насыщение окислителем (1 М $(NH_4)_2S_2O_8$ )	0.1 М $C_6H_7NSO_3$	5 мин	15–30 мин

вание олигомеров наблюдается сначала в растворе и только после этого мембрана начинает приобретать характерный цвет, указывающий на образование модификатора. При этом скорость реакции полимеризации в целом остается невысокой и интенсивную окраску образцы приобретают не ранее, чем через 24 ч. Существенно более низкая скорость реакции полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты по сравнению с анилином связана с наличием сульфогрупп в бензольном кольце, которые являются электроноакцепторным заместителем.

Интересным фактом является то, что под действием хлорида железа(III) реакция полимеризации в растворе начинается практически сразу, в то время как в присутствии персульфата аммония визуально заметные изменения окраски раствора появляются через 30 мин и более. При этом персульфат аммония традиционно используется в качестве окислителя для анилина и 2-аминобензолсульфокислоты. Кроме того, анализ влияния соотношения концентрации мономера и окислителя в растворе показал, что для модифицирования ионообменных мембран использование соотношения концентраций окислителя и мономера 1.25 : 1, которое считается оптимальными для получения полимера, таковым не является. Повышение концентрации персульфата аммония до соотношения в растворе 10 : 1 привело к существенному увеличению скорости реакции полимеризации. Так при соотношении концентраций 1.25 : 1, отчетливая окраска раствора, указывающая на образование продуктов реакции, появляется спустя более чем 4 ч, в то время как при десятикратном превышении концентрации окислителя в растворе уже через 30 мин раствора интенсивно окрашивается (образец 2.4, табл. 1). По-видимому, также, как и в случае катионообменных мембран, реакция полимеризации проходит не только в растворе у поверхности мембраны, но и в зерне ионообменной смолы, где концентрация реагентов существенно выше по сравнению с раствором.

Самая высокая скорость полимеризации наблюдалась в случае, когда мембрана на первом этапе была переведена в форму персульфат-анионов, а затем помещалась в раствор мономера (образец 2.5, табл. 2). В то время как в случае предварительного насыщения мембран мономером и полимеризация в растворе, который содержит только окислитель (образец 2.3, табл. 2) скорость реакции существенно ниже.

Таким образом, для получения композитов на основе СПАНИ и анионообменных мембран, также, как и в случае композитов с полианилином, предпочтительным является перевод мембран в форму персульфат анионов, а затем поме-

щение в раствор мономера для образования модификатора.

Для подтверждения образования СПАНИ были измерены спектры ИК НПВО исходной мембраны и всех полученных образцов (рис. 2). Сравнение спектров показало, что в случае модифицированных мембран появляются полосы поглощения при  $612\text{ см}^{-1}$  и  $1084\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены симметричными и асимметричными колебаниями C–S и O=S=O связей [18, 25]. Полоса поглощения при  $1018\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, также связана с появлением сульфогруппы как заместителя в бензольном кольце. На спектрах образцов, полученных с использованием перекиси водорода и хлорида железа(III), появилась полоса поглощения при  $1635\text{ см}^{-1}$ , а на спектрах образцов, полученных с использованием персульфата аммония – полоса поглощения при  $1650\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены колебаниями хиноидных фрагментов C=N связей [18].

Определение обменной емкости и влагосодержания показало, что модифицирование анионообменных мембран СПАНИ вызывает снижение их обменной емкости в 2.2 раза и в 3.4 раза для образцов МА-40 и МА-41 соответственно (табл. 1). Это может быть связано с тем, что сульфогруппы модификатора становятся противоионами по отношению к аминогруппам мембран и функциональные группы перестают участвовать в реакциях ионного обмена в статических условиях. В тоже время на величину влагосодержания мембран образование модификатора оказывает различное влияние: влагосодержание образца МК-40/СПАНИ значительно повышается, а образца МА-41/СПАНИ снижается на 37%, что является существенным. Такое снижение влагосодержания может привести к уменьшению удельной электропроводности образца в области концентраций растворов, находящихся выше точки изоэлектропроводности.

Таким образом, определены этапы получения композитов на основе СПАНИ и анионообменных мембран и выявлено, что реакция полимеризации протекает достаточно медленно, начинается во всем объеме раствора, после чего модификатор осаждается на мембрану. Для изучения физико-химических (табл. 1) и транспортных характеристик мембран использовались образцы, полученные в условиях аналогичных образцу 2.5 в несимметричных условиях синтеза (вариант 2) для обеспечения градиентного распределения ПАНИ в мембране.

*Изучение проводящих и диффузионных свойств композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран*

Предполагалось, что нанесение слоя полиэлектролита с фиксированными ионами, имею-

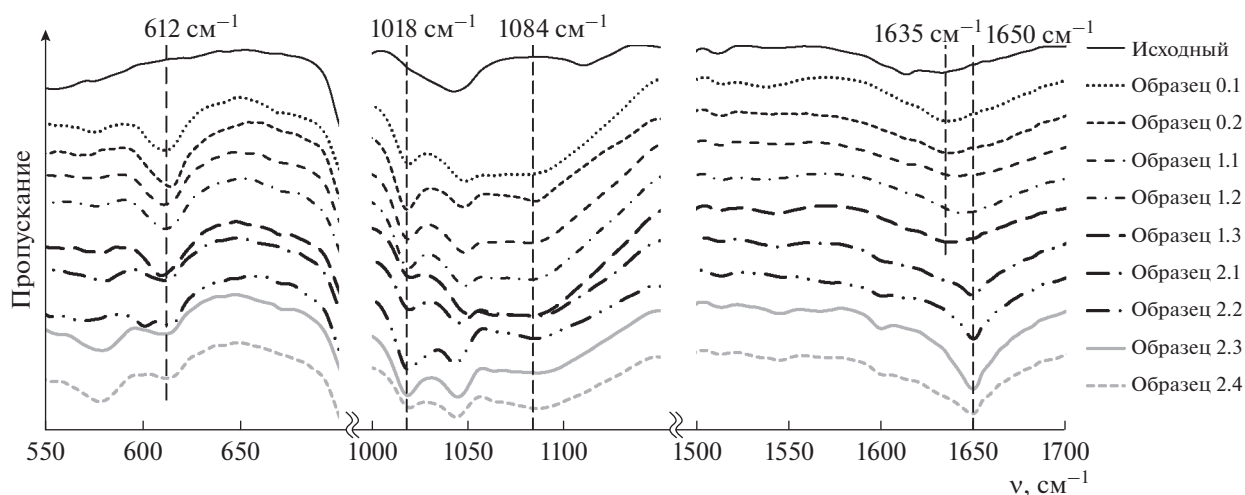


Рис. 2. ИК НПВО спектры исходной и модифицированных мембран. Номера образцов совпадают с табл. 2.

шими знак заряда, противоположный фиксированным ионам мембраны может способствовать приданию мембране специфической селективности к однозарядным ионам за счет электростатического отталкивания многозарядных. Для оценки данного предположения были определены коэффициенты диффузионной проницаемости мембран в растворе соляной и серной кислот (табл. 3). Анализ полученных результатов показывает, что в результате модифицирования наблюдается некоторое снижение диффузионной проницаемости, более выраженное для композита на основе мембраны МА-41.

Изучение влияния модификатора на удельную электропроводность анионообменных мембран показало, что в случае МА-41 наблюдается ее заметное снижение, в среднем в 1.5–2 раза (рис. 3а). Наиболее существенное снижение электропроводности обнаружено в растворе 0.1 М NaOH. Однако в целом зависимость электропроводности образцов мембраны МА-41 от природы электролита имеет традиционный характер. Переход от хлорида натрия к соляной кислоте слабо влияет на величину электропроводности, поскольку противоион не изменяется. А в растворе гидроксида натрия наблюдается существенное увеличение удель-

ной электропроводности исходной мембраны, которое обусловлено более высокой подвижностью гидроксид-анионов по сравнению с хлорид-анионами.

В то же время в случае мембраны МА-40 после введения СПАНИ удельная электропроводность в растворах хлорида натрия возрастает в 2–3 раза и практически не изменяется в растворе соляной кислоты (рис. 3б). Снижение удельной электропроводности мембраны МА-40 в 0.1 М растворе щелочи связано с известным фактом депротонирования вторичных и третичных аминогрупп [26]. С изменением состояния этих групп связаны и более высокие значения удельной электропроводности мембраны МА-40 в растворе соляной кислоты по сравнению с хлоридом натрия, поскольку при этом происходит протонирование вторичных и третичных аминогрупп в большей степени по сравнению с нейтральной средой раствора хлорида натрия.

Обнаруженное снижение обменной емкости композита на основе мембраны МА-41 в 4 раза по сравнению с исходной мембраной, а также существенное уменьшение его влагосодержания (табл. 1) объясняют более низкие значения удельной электропроводности этого образца по сравнению с исходной мембраной, снижение которой не компенсируется появлением в фазе мембраны СПАНИ.

В случае мембраны МА-40 уменьшение обменной емкости в результате ее модифицирования СПАНИ (табл. 1) должно приводить к снижению электропроводности гелевой части мембраны. Однако вместе с тем имеются факторы, которые могут привести к увеличению  $k$ : это некоторое возрастание влагосодержания и появление нового проводящего полимера. По-видимому, действие этих двух факторов компенсирует снижение обменной емкости и приводит к возрастанию

Таблица 3. Диффузионная проницаемость в растворе 0.15 М HCl + 0.35 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Мембрана	$P \times 10^{-11}, \text{ м}^2/\text{с}$		$P(\text{HCl})/P(\text{H}_2\text{SO}_4)$
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
МА-40	19.0	2.87	6.6
МА-40/СПАНИ	13.8	1.89	7.3
МА-41	16.1	12.3	1.3
МА-41/СПАНИ	13.9	11.3	1.2

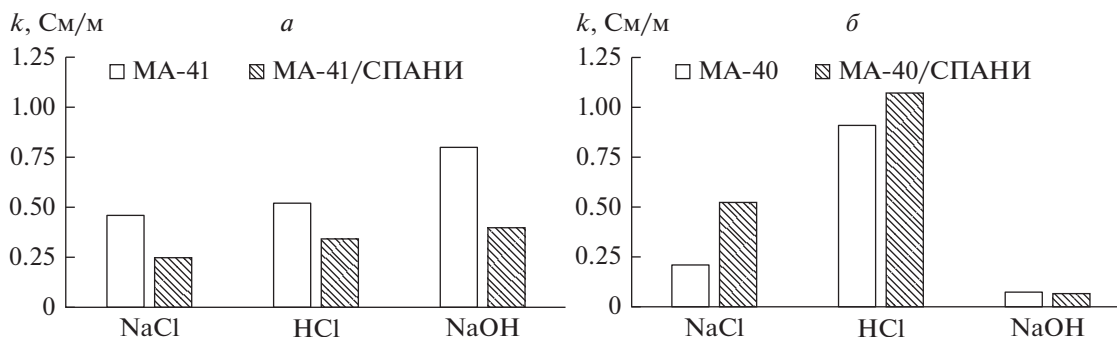


Рис. 3. Удельная электропроводность исходных и модифицированных анионообменных мембран МА-41 (а) и МА-40 (б) в 0.1 М растворах различных электролитов.

танию удельной электропроводности. Противоположное влияние СПАНИ на величину удельной электропроводности и влагосодержания мембран МА-40 и МА-41 вероятно обусловлено различной природой функциональных групп и особенностями их взаимодействия с модификатором. Однако данное предположение требует дальнейших исследований.

Таким образом, полученные результаты изменения удельной электропроводности в результате синтеза сульфированного полианилина в мембране согласуются с результатами изучения влагосодержания и обменной емкости исходных и модифицированных анионообменных мембран.

#### *Вольтамперные характеристики композитов на основе сульфированного полианилина и анионообменных мембран*

Для исследования свойств полученных композитов в условиях, максимально приближенным к условиям реальной эксплуатации были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) исходных и модифицированных мембран в 0.05 М растворе хлорида натрия. Для эксперимента были выбраны образцы композитов с градиентным распределением СПАНИ, в связи с чем ВАХ измерялись при двух ориентациях композитов по отношению к потоку противоионов (рис. 3): модифицированной и немодифицированной поверхностью к потоку противоионов, ориентация I и II соответственно.

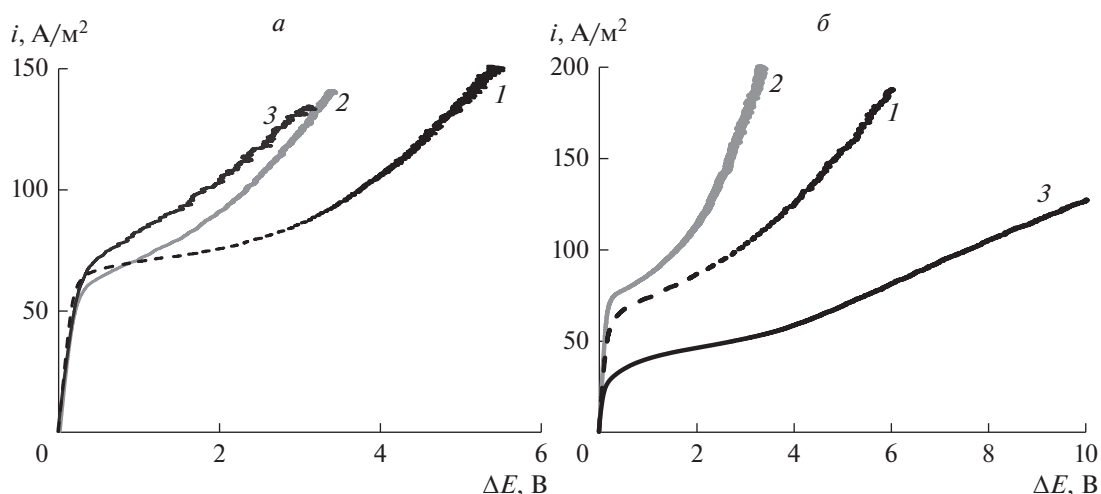
Анализ полученных результатов показывает, что СПАНИ приводит к существенному уменьшению протяженности плато предельного тока по сравнению с исходной мембраной, что делает полученный материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах. При этом для композита МА-41/СПАНИ практически отсутствует асимметрия ВАХ: наблюдается незначительное увеличение плотности предельного тока (на 10–12%) в случае ориен-

тации I мембраны по сравнению с ориентацией II. При этом плотность предельного тока в первом случае сопоставима с ее значением для исходной мембраны. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее для композитов на основе МА-41 и полианилина, где также наблюдалась весьма слабая асимметрия ВАХ для модифицированной мембраны в зависимости от ее ориентации к потоку противоионов [14].

При этом для композита МА-40/СПАНИ обнаружена существенная асимметрия ВАХ в зависимости от ориентации мембраны (рис. 4б): при ориентации II значение  $i_{lim}$  почти в 2 раза больше, чем при обратной ориентации мембраны. Кроме того, изменяется и протяженность плато предельного тока, которое в случае ориентации I (рис. 4б, кр. 2) на 25% меньше по сравнению с ориентацией II (рис. 4б, кр. 3).

Асимметрия параметров ВАХ, обнаруженная для обоих типов композитов, подтверждает градиентный характер распределения модификатора, обусловленный несимметричными условиями получения композитов (диффузия мономера через мембрану, находящуюся в форме персульфат-анионов, в воду).

По параметрам ВАХ, особенно по величине протяженности плато предельного тока и значениям потенциала перехода в сверхпредельное состояние композит на основе МА-41 приближается к катионообменным мембранам. То же можно отметить и для композита на основе мембраны МА-40 в случае ориентации I. Известно, что увеличение плотности тока выше предельного значения в электромембранных системах обусловлено развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, основными из которых являются электроконвекция и диссоциация воды [27–29]. При этом диссоциация воды, более существенно проявляющаяся в случае анионообменных мембран из-за высокой каталитической активности вторичных и третичных аминогрупп, препятствует развитию электроконвекции, что проявляется



**Рис. 4.** ВАХ исходных (1) и композитных мембран (2, 3) МА-41 (а) и МА-40 (б); кривые 2 и 3 соответствуют ориентации композита исходной (ориентация I) и модифицированной поверхностью (ориентация II) к потоку противоионов соответственно.

в более протяженной величине плато предельного тока и меньшем наклоне сверхпредельной области ВАХ по сравнению с катионообменными мембранами. Наблюдаемое для композитных мембран уменьшение протяженности плато предельного тока свидетельствует об усилении роли электроконвекции в развитии сопряженных эффектов концентрационной поляризации и уменьшении вклада диссоциации воды. Это обусловлено появлением на поверхности мембран сульфогрупп СПАНИ, каталитическая активность которых в отношении диссоциации воды существенно ниже по сравнению с аминогруппами.

Кроме того, в работе было показано, что асимметрия ВАХ, связанная с появлением на поверхности мембран полимера с функциональными группами, имеющими противоположный знак заряда по отношению к группам базовой матрицы, может быть маркером наличия специфической селективности у модифицированных мембран МА-40/СПАНИ. Однако это предположение требует дополнительных исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено поэтапное изучение процесса получения композитов на основе анионообменных мембран и сульфированного полианилина. Изучение сорбции 2-аминобензолсульфокислоты анионообменными мембранами МА-40 и МА-41 показало, что наблюдается существенное поглощение мономера ионообменной матрицей, достигающее значений обменной емкости в случае мембраны МА-41. Варьирование условий модифицирования, а именно природы и концентрации окислителя, порядка обработки мембраны растворами мономера и окислителя, позволило

выявить диапазон условий, позволяющий получать композиты с объемным и градиентным распределением СПАНИ в мембране. Показано, что наиболее подходящим окислителем из ряда перекисей водорода (неэлектролит), ионы железа(III) (коион) и персульфат-анионы (противоион), являются персульфат-анионы, которые могут по механизму ионного обмена входить в матрицу анионообменной мембраны. Выявлено, что порядок обработки растворами, содержащими мономер и окислитель, оказывает большое влияние на скорость реакции полимеризации. Оптимальным является перевод анионообменных мембран в форму персульфат-ионов, а затем обработка раствором, содержащим мономер. Выявлено, что реакция окислительной полимеризации 2-аминобензолсульфокислоты протекает достаточно медленно и начинается в растворе, после чего происходит осаждение модификатора на мембране. Показана возможность получения композитов с градиентным распределением модификатора в условиях диффузии мономера через мембрану, находящуюся в форме персульфат-анионов, в воду.

Изучение влияния модификатора на физико-химические характеристики мембран МА-40 и МА-41 показало, что модифицированные сульфированным полианилином образцы имеют в 2–3 раза более низкую обменную емкость по сравнению с исходными мембранами. Выявлено, что СПАНИ по-разному влияет на удельную электропроводность мембран МА-40 и МА-41: обнаружено увеличение электропроводности образца МА-40/СПАНИ по сравнению с исходной мембраной и снижение этой характеристики для МА-41/СПАНИ.



Обнаружение асимметрии вольтамперных характеристик композитных мембран позволило подтвердить градиентный характер распределения СПАНИ. При этом, как и в случае с удельной электропроводностью, оказалось, что модификатор по-разному влияет на параметры ВАХ. Так, появление модификатора практически не оказывает влияния на значение предельной плотности тока для композита на основе МА-41. Однако для этого композита наблюдается существенное уменьшение протяженности плато предельного тока в 2 раза по сравнению с исходной мембраной, что делает полученный материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах. В случае композита МА-40/СПАНИ в зависимости от его ориентации по отношению к потоку противоионов наблюдается существенное изменение параметров ВАХ: плотность предельного тока существенно выше при ориентации модифицированной поверхностью к потоку противоионов и примерно равна плотности предельного тока на исходной мембране, а протяженность плато предельного тока наоборот, снижается при этой ориентации как по сравнению с этой характеристикой для исходной мембраны, так и по сравнению с обратной ориентацией композита. Обнаруженные изменения параметров ВАХ композита на основе мембраны МА-41 и СПАНИ делают этот материал перспективным для применения в высокоинтенсивных токовых режимах, в то время как асимметрия параметров ВАХ композита МА-40/СПАНИ может указывать на появление специфической зарядовой селективности у данного материала.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00938, <https://rscf.ru/project/22-29-00938>). Авторы выражают благодарность и глубокую признательность доктору химических наук, профессору Н.А. Кононенко за ценные замечания и внимание к данной работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонова А.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 237. [Filimonova A.A. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 221.]
2. López J., Gibert O., Cortina J.L. // Sep. Pur. Tech. 2021. V. 265. 118485.
3. Титорова В.Д., Сарapulова В.В., Кириченко Е.В., Кириченко К.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 380. [англоязычная версия: Titorova V.D., Sarapulova V.V., Kirichenko E.V., Kirichenko K.A. // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 357.]
4. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. P. 31.
5. Ачох А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 58. [англоязычная версия: Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 52.]
6. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1209. (англоязычная версия: Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 1131.)
7. Титова Т.С., Юрова П.А., Кулешова В.А., Паршина А.В., Стенина И.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 460. [англоязычная версия: Titova T.S., Yurova P.A., Kuleshova V.A., Parshina A.V., Stenina I.A., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 411.]
8. Юрова П.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 3. С. 186. [англоязычная версия: Yurova P.A., Karavanova Yu.A., Yaroslavtsev A.B. // Petroleum Chem. 2012. V. 52. P. 593.]
9. Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. // Synth. Met. 2020. V. 261. 116292.
10. Tan S., Laforgue A., Bélanger D. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 744.
11. Березина Н.П., Кубайси А.А.Р., Алпатова Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 325. [англоязычная версия: Berezina N.P., Kubaisi A.A.-R., Griga E.I., Alpatova N.M., Andreev V.N. // Rus. J. Electrochem. 2004. V. 40. P. 286.]
12. Tan S., Bélanger D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23480.
13. Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б. // Доклады Академии наук. 2009. Т. 427. С. 508. [англоязычная версия: Lysova A.A., Stenina I.A., Dolgoplov S.V., Gorbunova Yu.G., Kononenko N.A., Yaroslavtsev A.B. // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 427. P. 142.]
14. Лоза Н.В., Кутенко Н.А., Кононенко Н.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 185. [англоязычная версия: Loza N.V., Kutenko N.A., Kononenko N.A. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 163.]
15. Hosseini S.M., Behvand Usefi M.M., Habibi M., Parvizian F., Van der Bruggen B., Ahmadi A., Nemati M. // Ionics. 2019. V. 25. P. 6135.
16. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., Trivedi G.S., Rangarajan R. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 162.
17. Патент на изобретение № 2612269 / Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Фалина И.В. Приоритет от 24.11.2015. Опубл. 03.03.2017 Бюл. № 7. (Заявка № 2015150444/05). [Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Loza N.V., Falina I.V., RF Patent No. 2612269, Byull. Izobret., No. 7 (2017).]
18. Romána P., Cruz-Silvab R., Vazquez-Duhalt R. // Synthetic Metals. 2012. V. 162. P. 794.

19. *Amura I.F., Shahid S., Sarihan A., Shen J., Patterson D.A., Emanuelsson E.A.C.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. 117712.
20. *Смирнов М.А., Власов П.В., Дмитриев И.Ю., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К.* // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2012. Т. 54. С. 1556. [англоязычная версия: *Smirnov M.A., Vlasov P.V., Dmitriev I.Yu., Lavrent'ev V.K., Elyashevich G.K.* // Polymer Science. Series B. 2012. V. 54. P. 477.]
21. *Yue J., Epstein A.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2800.
22. *Şahin Y., Pekmez K., Yildiz A.* // J. Applied Polymer Sci. V. 90. P. 2163.
23. *Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002. (англоязычная версия: *Demina O.A., Berezina N.P., Demin A.V., Sata T.* // Rus. J. Electrochem. 2002. V. 38. № 8. P. 896.)
24. *Березина Н.П., Кубайси А.А.Р.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 91–99. [англоязычная версия: *Berezina N.P., Kubaisi A.A.R.* // Rus. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 81–88.]
25. *Du P., Qiu S., Liu C., Liu G., Zhao H., Wang L.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 4201–4209.
26. *Kozma A., Nikonenko V., Pismenskaya N., Dammak L., Baklouti L., Yutskevich Y.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 5951. 117573.
27. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Lak-tionov E.V., Urtenov M.K., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H.* // Sep. Purif. Tech. 1998. V. 14. P. 255–267.
28. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E – Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. 2000. V. 62. P. 2238.
29. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртеннов М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1266–1289. [англоязычная версия: *Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122–1144.]

## Preparation and Study of Anion Exchange Membranes Modified by Sulfonated Polyaniline

N. V. Loza<sup>1, \*</sup>, K. A. Taran<sup>1</sup>, and N. A. Kutenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040 Russia*

*\*e-mail: Nata\_Loza@mail.ru*

Based on the analysis of the sorption experiments and the study of the influence of oxidizer nature at different stages of composites preparation, the method of modifying anion exchange membranes by the sulfonated polyaniline using the oxidative polymerization of 2-aminobenzenesulfonic acids *in situ* was obtained. The formation of the modifier in the membranes was proven based on the analysis of the ATR-FTIR spectra of the samples. The study of physical-chemical and transport properties of the composite membranes indicated that the synthesis of modifier leads to significant decline in the ion exchange capacity from 3.41 to 1.65 mmol/g<sub>dry</sub> for MA-40 membrane and from 0.87 to 0.21 mmol/g<sub>dry</sub> for MA-41 membrane. The conductivity of the composites based on the MA-40 membrane increases by 2–3 times in NaCl solutions, while for the composite based on the MA-41 membrane, this characteristic decreases by 1.5–2 times. The asymmetry of the current voltage curves of the composite membranes was found, which confirms distinct gradient for the modifier.

**Keywords:** anion exchange membrane, sulfonated polyaniline, oxidative polymerization, modification, conductivity, diffusion permeability, limiting diffusion current density