

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.725:544.726.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13044

Влияние ультрадисперсных добавок на стадии синтеза ионообменной матрицы при получении катионо- и анионообменных волокнистых мембран Поликон на их структуру и свойства

Светлана Алексеевна Шкирская^{1✉}, Марина Михайловна Кардаш²,
Денис Владимирович Терин^{2,3}, Наталья Анатольевна Кононенко¹,
Ирина Владимировна Фалина¹, Екатерина Сергеевна Тихонова¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

³Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия,
shkirskaaya@mail.ru[✉]

Аннотация. В настоящее время актуальной проблемой является получение новых ионообменных материалов. Перспективной основой для разработки и создания широкого ассортимента ионообменных материалов являются полимерные волокна. Сочетание различных типов волокнистых материалов и ионообменных матриц позволяет получать как катионо-, так и анионообменные мембраны с широким спектром свойств. Существенное влияние на структуру и свойства получаемых мембран оказывают условия синтеза ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы. Эффективным направлением получения композиционных материалов с улучшенными свойствами является введение ультрадисперсных добавок различной природы при их поликонденсационном наполнении. В связи с этим целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств и пористой структуры серии катионо- и анионообменных мембран Поликон, полученных с использованием наночастиц (НЧ) различных неорганических веществ на стадии синтеза ионообменной матрицы.

Серия образцов композиционных ионообменных волокнистых мембран Поликон К формировалась путем синтеза бифункционального катионита с ионообменными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$, получаемыми на основе п-фенолсульфокислоты и формальдегида на полиакрилонитрильной волокнистой основе. Серия композиционных мембран Поликон А получена поликонденсационным наполнением полиэфирных волокон ткани «Лавсановая фильтровальная ткань – ФЛ-4». Исходными компонентами мономеризационного состава при формировании полифункционального анионита смешанной основности, содержащего вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки, являлись полиэтиленимин и эпихлоргидрин. В качестве допантов использовались оксидированные наночастицы Fe, Ni, Cu, B, Si.

В данной работе исследовано влияние природы наночастиц и их количественного содержания на удельную электропроводность мембран Поликон. Обнаружено, что независимо от природы и содержания НЧ в диапазоне 1.5-7.5 мас.%, мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности. Показано, что содержание НЧ 1.5 масс.% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран. Методом эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии подтверждена гетерогенность мембран Поликон на надмолекулярном и макроскопическом уровне, обусловленная многофазностью системы в результате объединения гидрофильных и гидрофобных компонентов при синтезе. Установлено, что высокая электропроводность мембран обусловлена большой пористостью образцов и наличием макропор, заполненных равновесным раствором электролита. При этом природа наночастиц оказывает большее влияние на электропроводность мембран Поликон, чем технология получения наночастиц. На основании полученной информации о селективных и проводящих свойствах мембран Поликон сделаны рекомендации о перспективности их применения в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа.

Ключевые слова: волокнистые ионообменные мембраны, наночастицы, порометрия, электропроводность, селективность.



Для цитирования: Шкирская С.А., Кардаш М.М., Терин Д.В., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тихонова Е.С. Влияние ультрадисперсных добавок на стадии синтеза ионообменной матрицы при получении катионо- и анионообменных волокнистых мембран Поликон на их структуру и свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 328-341. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13044>

Original article

The influence of ultradispersed additives in the process of synthesis of ion-exchange matrix in the production of cation- and anion-exchange fibrous Polikon membranes on their structure and properties

**Svetlana A. Shkirskaia¹✉, Marina M. Kardash², Denis V. Terin^{2,3},
Natalia A. Kononenko¹, Irina V. Falina¹, Ekaterina S. Tihonova¹**

¹Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, shkirskaia@mail.ru✉

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

³Saratov State University, Saratov, Russian Federation

Abstract. The urgent problem nowadays is the production of new ion-exchange materials. A promising basis for the development and creation of a wide range of ion-exchange materials are polymer fibers. The combination of various types of fibrous materials and ion-exchange matrices allows obtaining both cation- and anion-exchange membranes with a wide range of properties. The structure and properties of the resulting membranes are significantly affected by the conditions of synthesis of the ion-exchange matrix on the surface and in the structure of the fibrous base. An effective direction for obtaining composite materials with improved properties is the introduction of ultradispersed additives of various natures during their polycondensation filling. In this regard, the purpose of this work was to study the physicochemical properties and porous structure of a series of cation- and anion-exchange Polikon membranes obtained using nanoparticles (NP) of various inorganic substances at the stage of synthesis of the ion-exchange matrix.

A series of samples of composite ion-exchange fibrous Polikon K membranes were formed by synthesizing a bifunctional cationite with ion-exchange $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{OH}$ groups, obtained on the basis of *n*-phenolsulfonic acid and formaldehyde on a polyacrylonitrile fibrous base. A series of composite Polikon A membranes were obtained by polycondensation filling of polyester fibers of the fabric "Lavsan filter fabric - FL-4". The initial components of the monomerization composition during the formation of a polyfunctional anionite of mixed basicity, containing secondary and tertiary amino groups and quaternary ammonium groups, were polyethyleneamine and epichlorohydrin. Oxidized nanoparticles of Fe, Ni, Cu, B, Si were used as dopants.

The influence of the nature of nanoparticles and their quantitative content on the specific electrical conductivity of Polikon membranes was studied in this work. It was found that regardless of the nature and content of NPs in the range of 1.5-7.5 wt. %, the membranes have close values of specific electrical conductivity. It was shown that the NP content of 1.5 wt. % is sufficient to ensure the conductive properties of the membranes. The method of reference contact porosimetry and electron microscopy confirmed the heterogeneity of Polikon membranes at the supramolecular and macroscopic levels, caused by the multiphase nature of the system as a result of combining hydrophilic and hydrophobic components during synthesis. It was found that the high electrical conductivity of the membranes is due to the high porosity of the samples and the presence of macropores filled with an equilibrium electrolyte solution. At the same time, the nature of nanoparticles has a greater effect on the electrical conductivity of Polikon membranes than the technology of obtaining nanoparticles. Based on the information obtained about the selective and conductive properties of Polikon membranes, recommendations were made about the prospects of their use as fillers between heterogeneous ion-exchange membranes in the production of deeply deionized water by electrodialysis.

Keywords: fibrous ion-exchange membranes, nanoparticles, porous structure, specific conductivity of Polikon membranes, selectivity.

For citation: Shkirskaia S.A., Kardash M.M., Terin D.V., Kononenko N.A., Falina I.V., Tihonova E.S. The influence of ultradispersed additives in the process of synthesis of ion-exchange matrix in the production of cation- and anion-exchange fibrous Polikon membranes on their structure and properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 328-341. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13044>

Введение

Ионообменные полимерные мембраны успешно применяют для получения воды различного целевого назначения [1-3], очистки сточных вод и извлечения из них ценных компонентов методом электродиализа [4-7], получения ультрачистой воды методом мембранной емкостной деионизации [8-10]. В связи с этим, актуальной проблемой является получение новых ионообменных материалов. Перспективной основой для разработки и создания широкого ассортимента ионообменных материалов, в том числе мембран для различных областей применения, являются полимерные волокна. Проводя синтез ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы, можно получить материалы с высокой обменной емкостью и сорбционной способностью, получившие общее название «Поликон». Сочетание различных типов волокнистых материалов и ионообменных матриц позволяет получать как катионо-, так и анионообменные мембраны с широким спектром свойств, обладающие рядом преимуществ по сравнению с ионообменными смолами или гетерогенными мембранами.

В качестве волокнистой основы успешно используются полиакрилонитрильное волокно, ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон и полиэфирных волокон, формируемых из расплава полиэтилентерефталата или его производных [11]. Влияние природы волокнистой основы на структуру, проводящие и селективные свойства мембран было изучено на примере композиционных катионообменных мембран Поликон К, фенолсульфокатионитовая матрица которых была сформирована на полиакрилонитрильных, полиэфирных и новолачных фенолформальдегидных волокнах [12]. Получение анионообменных мембран Поликон А обычно осуществля-

ется путем поликонденсации полиэтилентерефталата с эпихлоргидрином на полиэфирном волокне.

Не менее важным, чем выбор перспективного волокнистого наполнителя и способа его предподготовки [13-15], является изучение влияния технологических параметров получения мембран из волокнистых материалов: давление прессования и продолжительность отверждения ионообменной матрицы. Такие исследования были выполнены для серии композиционных катионообменных мембран Поликон К [15] и показано, что варьирование давления прессования от 5 МПа до 20 МПа при изготовлении мембран практически не влияет на их ионную селективность.

Наиболее существенное влияние на структуру и свойства получаемых мембран оказывают условия синтеза ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы. Так, эффективным направлением получения композиционных материалов с улучшенными свойствами является введение ультрадисперсных добавок различной природы при их поликонденсационном наполнении. Согласно [16], это влияет на скорость и глубину процессов синтеза и отверждения, что изменяет морфологию поверхности и внутреннюю структуру ионообменной матрицы.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств и пористой структуры серии катионо- и анионообменных мембран Поликон, полученных с использованием наночастиц (НЧ) различных неорганических веществ на стадии синтеза ионообменной матрицы. В задачи работы входило определение оптимальной природы НЧ, а также их необходимого и достаточного количественного содержания для получения композиционных ионообменных мембран Поликон со стабильными и улучшенными свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Технологический процесс создания мембран заключался в предподготовке сырья, приготовлении мономеризационного состава и нанесении его на волокнистую основу, в дальнейшем проводили синтез и отверждение, тем самым формируя пространственную сетку катионитовой или анионитовой полимерной матрицы, как на поверхности, так и в объеме системы. Для получения готового материала со строгим соотношением содержания полимерной матрицы и волокна нами ранее были проведены предварительные экспериментальные исследования с расчетом материального баланса, на основе которых был разработан технологический процесс, при котором соотношение полимерной матрицы к волокнистой основе составляет 60 на 40 (массовых %) в готовой мембране.

Серия образцов композиционных ионообменных волокнистых мембран Поликон К формировалась путем синтеза бифункционального катионита с ионообменными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$, получаемыми на основе п-фенолсульфокислоты и формальдегида на полиакрилонитрильной волокнистой основе (иглопробивной нетканый материал из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна нитрон (ТУ 6-06-С-284-91, ГОСТ 30102-93) на основе тройного полимера ПАН, содержащего 92.3% (масс.) основного продукта – акрилонитрила (АН), 6.2% метилметакрилата, 1.5% итаконата натрия). ПАН волокна водо-нерастворимы, устойчивы к действию сильных кислот средней концентрации и органических растворителей, обладают биохимической стойкостью и высокой стойкостью к воздействию УФ-излучения. На этапе отверждения мембраны Поликон К подвергались прессованию при давлении 5 МПа.

Серия композиционных мембран Поликон А получена поликонденсационным наполнением полиэфирных волокон

ткани «Лавсановая фильтровальная ткань - ФЛ-4» (С-217, ГОСТ 26095-84, Россия). Исходными компонентами мономеризационного состава при формировании полифункционального анионита смешанной основности, содержащего вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки, являлись полиэтиленамин (ТУ 6-02-594-85) и эпихлоргидрин (ГОСТ 12844-74). Выбор лавсановых волокон обусловлен их повышенной капиллярностью, экстремальной фитильностью и склонностью к предельной антибактериальности, устойчивостью к среде синтеза формирования анионитовой полимерной матрицы без потери механических свойств. В качестве допантов использовались оксидированные НЧ, полученные технологией «top down» по схеме плазменной переконденсации ультрадисперсных материалов в лаборатории ГНЦ РФ АО «ГНИ-ИХТЭОС» в низкотемпературной азотной плазме (4000-6000°C) с различной площадью удельной поверхности: Fe – 15, Ni – 16.3, Cu – 365, B – 94, Si – 60 и Si – 112.7 м²/г. Выбранные ультрадисперсные добавки имеют единичные размеры (20-45 нм), сферическую форму и оксидную пленку на своей поверхности [17]. На этапе формирования мембран в мономеризационный состав вводилось расчетное количество допанта. Полученные мембраны заливали насыщенным раствором NaCl для набухания, после этого они отмывались деионизованной водой для изучения их структурных характеристик и плотности. Для оценки удельной электропроводности мембраны приводились в равновесие с соответствующим раствором NaCl.

Методы исследования. Морфология и геометрия образцов исследовалась на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2LMU (Чехия). Плотность полимера (ρ , г/см³) определялась методом гидростатического взвешивания. Обменную емкость

образцов определяли по измерению концентрации щелочи или кислоты при контакте с катионообменной мембраной в H^+ -форме или анионообменной мембраной в OH^- -форме соответственно. Удельная электропроводность исследованных образцов (κ , См/м), приведенных в равновесие с раствором NaCl определенной концентрации, рассчитывалась на основании измерения их электрического сопротивления на переменном токе ртутно-контактным методом [18].

Метод контактной эталонной порометрии (МЭКП), детально описанный в [18-20], был использован в данной работе для изучения распределения воды в мембранах в условиях установления капиллярного равновесия. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания образца в комплекте с пористыми эталонами, для которых порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Одновременное использование в комплекте с мембранами нескольких эталонов даёт возможность с достаточной надёжностью исследовать интервал радиусов пор от 1 до 10^5 нм. После испарения некоторого количества жидкости и установления капиллярного равновесия комплект разбирается, все образцы и эталоны раскладываются по индивидуальным бюксам и взвешиваются. Удельное влагосодержание каждого образца фактически равно объему пор, заполненных водой. Соответствующий этому объему радиус находится с помощью эталонов. Все операции повторяются с некоторым шагом до полного высушивания образцов. В результате получается кривая распределения пор по эффективным радиусам или энергиям связи воды с материалом мембраны, поскольку они связаны между собой известным соотношением:

$$A = 2V_m \sigma \cos \frac{\theta}{r}. \quad (1)$$

Из порометрических кривых определялась максимальная пористость (V_0 ,

см³/г) мембран как суммарный объем воды в образце, рассчитывалась удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г), расстояние между функциональными группами (L , нм) в предположении, что они равномерно распределены по объему мембраны. Расчетные формулы приведены в [18-20]. Кроме того, из порометрических кривых находилась доля так называемых гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$), качественно характеризующая селективность мембраны, а также объем макропор ($V_{\text{макро}}$) и его доля в набухшей мембране (параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$), характеризующая гетерогенность образца. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм [21].

Обсуждение результатов

Для определения необходимого и достаточного количества НЧ было изучено две серии мембран Поликон К на новолачном фенолформальдегидном волокне, при синтезе которых использовались НЧ никеля или железа в количестве от 1.5 до 7.5%. Полученные концентрационные зависимости удельной электропроводности этих образцов в растворе NaCl представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, независимо от природы и содержания НЧ мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности, что может быть обусловлено высокой пористостью образцов, в результате чего определяющее влияние на их проводимость оказывает электропроводность равновесного раствора внутри мембраны. Таким образом, содержание добавки 1.5% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран. В дальнейшем при синтезе катионо- и анионообменных матриц на волокне различной природы в мономеризационный состав вводилось расчетное количество ультрадисперсных добавок для получения материалов с содержанием НЧ 1.5 масс. %.

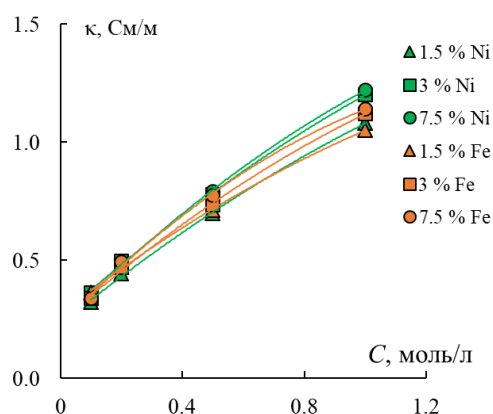


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран Поликон К с различным содержанием НЧ никеля и железа в растворах NaCl
Fig. 1. Concentration dependences of specific conductivity of Polikon K membranes with different contents of nickel and iron NPs in NaCl solutions

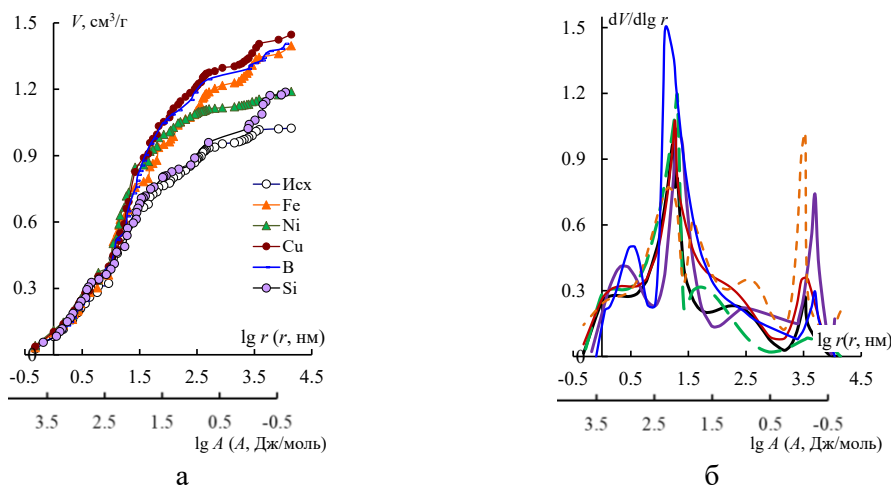


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах Поликон К с добавкой НЧ неорганических веществ

Fig. 2. Integral (a) and differential (b) functions of water distribution on the water binding energy and the effective pore radii for Polikon K membranes with inorganic NPs

Интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в исходной мембране Поликон К на ПАН волокне, а также мембран, при синтезе которых добавлялись НЧ железа, никеля, меди, бора и кремния в количестве 1.5%, полученные МЭКП, представлены на рисунке 2. Рассчитанные структурные характеристики приведены в таблице 1 вместе с обменной емкостью (Q) и плотностью (ρ) мембран. Из рисунка 2 и таблицы 1 видно, что введение любой неорганической добавки приводит к увеличению общей пористости образцов (параметр V_0).

Максимальное увеличение V_0 наблюдается при введении НЧ меди. При этом наиболее существенные изменения в структуре волокнистых мембран из-за введения неорганических добавок происходят в интервале радиусов пор от 10 до 10^4 нм. Этот диапазон радиусов пор соответствует межволоконной структуре композиционных мембран.

По-видимому, НЧ оказывают влияние на пространственное расположение волокон, в результате чего на порометрической кривой наблюдается увеличение объема пор соответствующего размера. При этом микроструктура всех мембран

Таблица 1. Физико-химические характеристики мембран Поликон К, набухших в воде
Table 1. Physical-chemical characteristics of swollen in water Polikon K membranes

Образец	Q, мг-экв/г	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	ρ , г/см ³	S, м ² /г	L, нм
Поликон	2.89	1.02	0.76	0.64	1.42	415	0.49
Поликон/Fe	2.83	1.40	0.69	0.96	1.42	470	0.52
Поликон/Ni	2.75	1.19	0.85	0.74	1.36	510	0.53
Поликон/Cu	2.54	1.45	0.74	1.02	1.40	494	0.45
Поликон/B	2.82	1.41	0.76	0.99	1.50	428	0.50
Поликон/Si	2.85	1.19	0.69	0.80	1.45	411	0.49

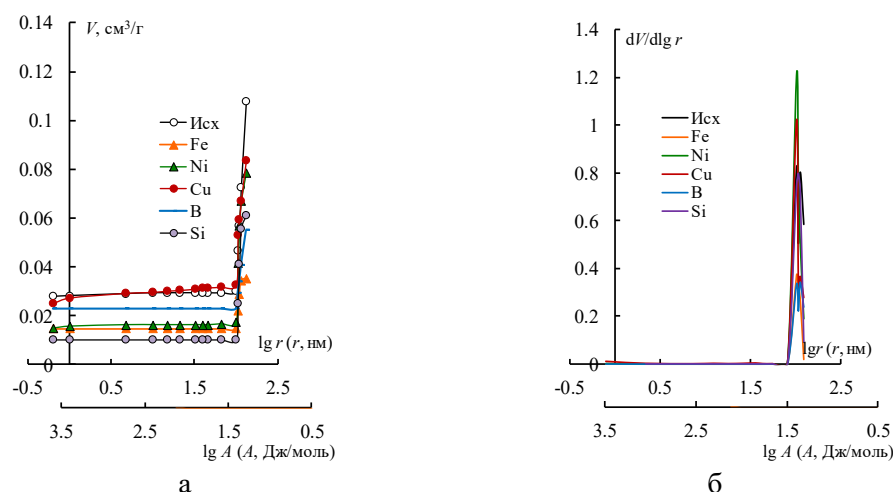


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения октана по эффективным радиусам пор в мембранах Поликон на основе катионитовой матрицы, полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и НЧ

Fig. 3. Integral (a) and differential (b) functions of octane distribution by effective pore radii in Polikon membranes based on a cation exchange matrix, polyacrylonitrile (PAN) fiber and NPs

практически одинакова, вода в этом диапазоне радиусов пор (до 10 нм) соответствует воде, содержащейся в ионитовой матрице. Это означает, что введение НЧ неорганических веществ не влияет на реакцию поликонденсации и структуру синтезированного фенолформальдегидного сульфокатионита. Данные о величине площади внутренней поверхности и обменной емкости мембран были использованы для расчета расстояния между функциональными группами L , расположенными на ионообменной матрице. Полученные значения L находятся в диапазоне от 0.45 до 0.53 нм.

Для того чтобы с помощью МЭКП получить информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах композитных волокнистых ионообменных мембран, в качестве измерительной жидкости использо-

валась не только вода, но и октан, в котором эти материалы не набухают. На рисунке 3 приведены измеренные с использованием октана интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для мембран Поликон К, модифицированных ультрадисперсными добавками неорганических веществ. Из рисунков 2 и 3, а также таблиц 1 и 2 видно, что суммарный объем пор для всех мембран, измеренных в октане, на порядок меньше по сравнению с водой. При этом основной вклад в величину V_0 вносят макропоры (параметр $V_{\text{макро}}$ в табл. 2). На дифференциальной порометрической кривой (рисунок 3б) наблюдается пик в области радиусов пор порядка 100 нм. По-видимому, это гидрофобные поры в структуре волокна.

Таблица 2. Физико-химические характеристики мембран Поликон К, измеренные в октано
Table 2. Physical-chemical characteristics of Polikon K membranes in octane

Образец	V^0 , см ³ /г	ρ , г/см ³	S , м ² /г	$V_{\text{макро}}, \Gamma_{\text{октан}}/\Gamma_c$
Поликон	0.13	1.66	83	0.09
Поликон / Fe	0.04	1.44	30	0.02
Поликон / Ni	0.08	1.47	33	0.06
Поликон / Cu	0.08	1.48	58	0.05
Поликон / B	0.05	1.46	46	0.03
Поликон / Si	0.06	1.47	21	0.05

Из таблицы 2 видно, что введение на стадии синтеза НЧ неорганических веществ приводит к уменьшению плотности мембран и площади внутренней удельной поверхности. Для набухших в воде мембран такой закономерности не наблюдается (таблица 1). Это связано с тем, что именно микропоры вносят определяющий вклад в величину S , а их объем не изменяется при введении НЧ. Таким образом, в структуре композиционных мембран Поликон имеются гидрофобные поры с эффективным радиусом $r \geq 100$ нм за счет присутствия волокнистой основы и гидрофильные поры, которые появляются только при контакте мембраны с водой. Вода генерирует поры внутри частиц ионообменной смолы («гель»), то есть вызывает их набухание, а также смачивает гидрофильные поры в структуре синтетических волокон. При этом введение в материал любой неорганической ультрадисперсии, которая располагается в межволоконном пространстве, приводит к уменьшению объема гидрофобных пор. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что введение НЧ неорганических веществ изменяет структуру композиционных мембран только в области мезо- и макропор, и не влияет на микроструктуру этих материалов.

При исследовании анионообменных мембран на лавсановом волокне использовались НЧ кремния (1.5 мас.%), полученные не только технологией «top down» (Si), но также технологией «bottom-up» (Si_k). Порометрические кривые в интегральном и дифференциальном виде, полученные МЭКП, представлены

на рис.4, рассчитанные характеристики пористой структуры – в табл.3. Как и в случае мембран Поликон К у всех образцов Поликон А имеется два пика на дифференциальной кривой: пик в области 100 нм соответствует воде в ионообменной матрице, пик в области 3000-4000 нм обусловлен волокнистой основой мембран Поликон А.

Как видно из табл. 3, доля гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны ($V_{\text{гель}}/V_0 = 0.24 \div 0.37$) существенно ниже, чем в коммерческих гетерогенных ионообменных мембранах МА-40, изготовленных на основе смолы ЭДЭ-10П, аналогом которой является ионообменная матрица Поликон А ($V_{\text{гель}}/V_0 = 0.85 \div 0.88$ согласно [22]). Это свидетельствует о низкой ионной селективности мембран ПоликонА, что обусловлено большой объемной долей макропор в набухших образцах, в то время как параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$ в мембране МА-40 не превышает 0.2.

Если введение НЧ неорганических веществ на стадии синтеза фенолформальдегидной матрицы приводит к изменению структуры катионообменных композиционных мембран Поликон К в области мезо- и макропор, и не влияет на микроструктуру этих материалов, то в случае мембран Поликон А условия синтеза оказывают более существенное влияние. Это может быть связано с наличием большего количества гидратированных функциональных групп на полимерной матрице этих материалов: вторичных и третичных аминогрупп, а также четвертичных аммониевых оснований.

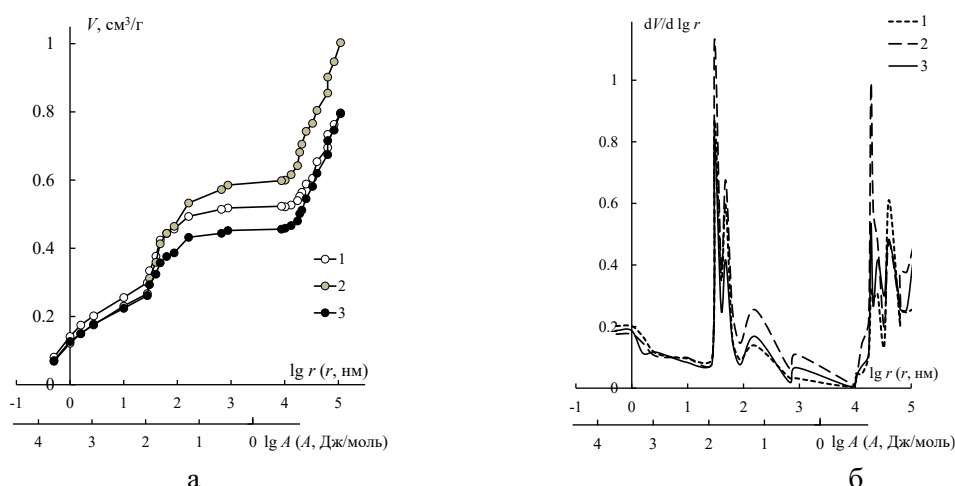


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах Поликон А. Номера кривых на рисунке соответствуют порядковому номеру образца в табл.3

Fig. 4. Integral (a) and differential (b) functions of water distribution by binding energies and effective pore radii in the Polikon A membranes. The curve numbers in the figure correspond to the serial number of the sample in Table 3.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры мембран Поликон А

Table 3. Characteristics of the porous structure of Polikon A membranes

№ образца	НЧ	$V_0, \text{см}^3/\text{Гс}$	$S, \text{м}^2/\text{Г}$	$L, \text{нм}$	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
1	—	0.79 ± 0.01	399 ± 5	0.53	0.37	0.31
2	Si	1.00 ± 0.01	352 ± 5	0.52	0.24	0.41
3	Si _k	0.80 ± 0.01	348 ± 5	0.53	0.30	0.34

На рис. 5 представлены изображения поверхности мембран Поликон К, полученные методом растровой электронной микроскопии: исходного образца (а) и образцов, модифицированных наночастицами Fe (б), Ni (в), Cu (г), B (д) и Si (е). Визуализация поверхности выявила существенно выраженную гетерогенность структуры мембран и различия в морфологии в зависимости от типа использованных НЧ. Так, поверхность исходной мембраны на рис.5а имеет относительно рыхлую шероховатую структуру. Модификация НЧ Fe (рис. 5б) и Ni (рис. 5в) приводит к увеличению размера структурных элементов. Образец с НЧ Cu рис. 5г демонстрирует значительно более гладкую и плотную поверхность. Введение НЧ бора рис. 5д формирует неоднородную поверхность с крупными контрастными областями, а НЧ Si рис. 5е — структуру промежуточной морфологии.

Наблюдаемые морфологические особенности соответствуют многофазной организации системы, сформированной при объединении полярных и неполярных компонентов, включая различные НЧ, в процессе синтеза и отверждения. Такая структура способствует различиям в степени гидратации компонентов при набухании. Гетерогенность мембран Поликон имеет надмолекулярный и макроскопический характер, что согласуется с результатами, полученными МЭКП.

Удельная электропроводность композиционных волокнистых мембран изучалась в растворах NaCl различной концентрации и представлена на рисунке 6. Как видно, введение НЧ металлов не приводит к увеличению электропроводности материала, так как в таких количествах (1.5%) они распределяются в полимерной матрице, не образуя сплошного пути для протекания электрического тока.

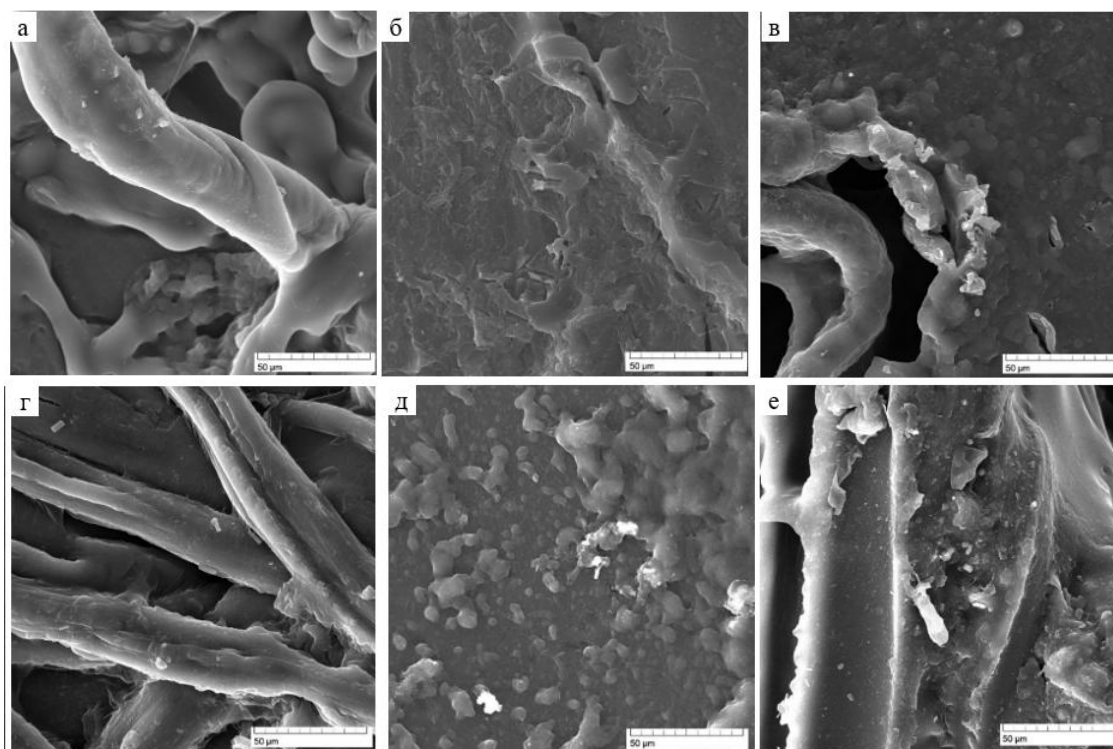


Рис. 5. Морфология поверхности мембраны Поликон К (а) и с НЧ Fe (б), Ni (в), Cu (г), В (д), Si (е)

Fig. 5. Morphology of the Polikon K membrane surface (a) and with NPs Fe (b), Ni (c), Cu (d), B (d), Si (e)

Можно предположить, что повышение электропроводности мембран Поликон К, модифицированных добавками бора и кремния, связано с тем, что эти НЧ более активно влияют на синтез фенолсульфокатионитовой матрицы, что приводит к увеличению сорбции электролита. В то же время технология получения НЧ кремния оказывает менее существенное влияние на электропроводность анионообменных мембран Поликон А (рис.6б).

Из концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в рамках двухфазной модели проводимости структурно-неоднородных материалов были рассчитаны транспортно-структурные параметры: объемная доля внутреннего равновесного раствора (f_2) и проводимость гелевой фазы мембраны (κ_{iso} , См/м), которая является ключевой в мембранной электрохимии, так как влияет на эффективность электромембранного процесса и его энергозатраты. Как видно из рис.7а,

введение НЧ неорганических добавок может привести как к уменьшению величины κ_{iso} , так и к некоторому ее увеличению (в случае добавок В и Si). Подобный эффект наблюдается также и для мембран Поликон А с НЧ кремния, полученными по разной технологии (рис.7б). При этом электропроводность гелевой фазы любой из мембран Поликон существенно выше, чем коммерческих гетерогенных мембран МК-40, МА-40 или МА-41.

Большие значения параметра f_2 как в катионо-, так и в анионообменных мембранах Поликон (рис.7в, г) подтверждают тот факт, что высокая электропроводность этих мембран обусловлена именно электропроводностью внутреннего раствора электролита, заполняющего макропоры волокнистых мембран. Однако следствием этого является также недостаточно высокая ионная селективность этих материалов, которая качественно оценивалась из порометрических кривых с помощью параметра $V_{гель}/V_0$. При этом селективность мембран

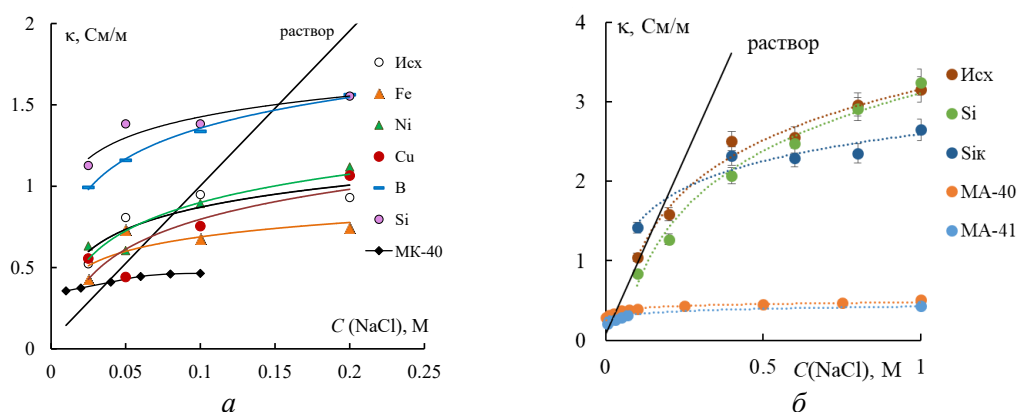


Рис. 6. Концентрационные зависимости электропроводности мембран Поликон К на основе ПАН волокна с добавками НЧ различной природы (а) и Поликон А на основе лавсана с добавками НЧ кремния, полученных по различной технологии (б)

Fig. 6. Concentration dependences of conductivity of the Polikon K membranes based on PAN fiber with additives of various nature NPs (a) and Polikon A based on lavesan with additives of silica NPs, prepared using different technologies (b)

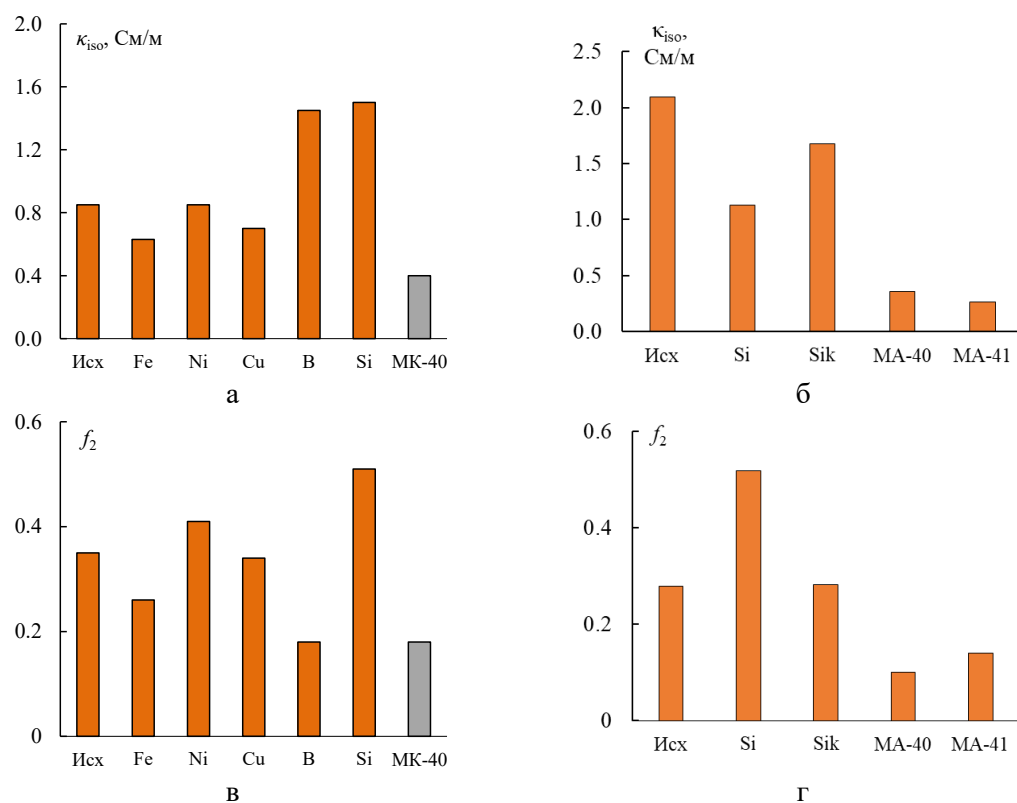


Рис. 7. Транспортно-структурные параметры мембран Поликон К на основе ПАН волокна с добавками НЧ различной природы (а, в) и Поликон А на основе лавсана с добавками НЧ кремния, полученных по различной технологии (б, г)

Fig. 7. Transport-structural parameters of Polikon K membranes based on PAN fiber with additives of various nature NPs (a, c) and Polikon A based on lavesan with additives of silica NPs, prepared using different technologies (b, d)

Поликон А существенно ниже, чем Поликон К (табл. 1 и 3). Это исключает возможность применения этих материалов в

электромембранных процессах в качестве сепараторов. Однако они могут быть

перспективными для использования в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа, поскольку позволяют существенно снизить сопротивление в камере обессоливания электродиализного аппарата. При этом волокнистые ионообменные мембраны более удобны в использовании, чем ионообменные смолы, с помощью которых обычно решается эта проблема [23-25].

Заключение

Обнаружено, что независимо от природы и содержания НЧ в диапазоне 1.5-7.5 мас.%, мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности. Показано, что содержание НЧ 1.5 масс.% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран.

Методом эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии подтверждена гетерогенность мембран Поликон на надмолекулярном и макроскопическом уровне, обусловленная многофазностью системы в результате объединения гидрофильных и гидрофобных

компонентов при синтезе и существенного различия в степени их гидратации при набухании.

Установлено, что высокая электропроводность мембран обусловлена большой пористостью образцов и наличием макропор, заполненных равновесным раствором электролита. При этом природа НЧ оказывает большее влияние на электропроводность мембран Поликон, чем технология получения НЧ.

На основании полученной информации о селективных и проводящих свойствах мембран Поликон сделаны рекомендации о перспективности их применения в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 2010; 264(3): 268-288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
2. Sata T. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application. The Royal Society of Chemistry, Gateshead, 2004. 314 p.
3. Yaroslavcev A.B. Membrany i membrannyye tekhnologii. Moscow, Nauchnyj mir, 2013. 612 p. (In Russ.)
4. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 2018; 434: 121-160. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.044>
5. Sajjad A.-A., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. Electrodialysis Desalination for Water and Wastewater: A Review, *Chem. Eng. J.*, 2019; 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
6. Meng J., Shi X., Wang S., Hu Z., Koseoglu-Imer D.Y., Lens P.N.L., Zhan X. Application of electrodialysis technology in nutrient recovery from wastewater: A review, *J. Water Process Eng.*, 2024; 65(2): 105855. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105855>
7. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspective, *Membranes*, 2020; 10(7): 146. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>

8. Lee J.-B., Park K.-K., Eum H.-M., Lee C.W. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2006; 196 (1-3): 125-134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.011>
9. Porada S., Zhao R., van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progr. Materials Sci.*, 2013; 58(8): 1388-1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
10. Volkovich Y.M., A., Mikhailin Ry-chagov A.Y., Sosenkin V., Kononenko N., Shkirskaya S.A., Kardash M., Tsipliaev S.V. Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices, *Desal. Water Treat.*, 2020; 182: 77-87. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25410>
11. Kardash M.M., Terin D.V. Search for a technological invariant and evolution of the structure–property relation for Polikon materials, *Petrol. Chem.*, 2016; 56(5): 413-422. <https://doi.org/10.1134/S0965544116050078>
12. Kardash M.M., Kononenko N.A., Fomenko M.A., Tyurin I.A., Ajnetdinov D.V. Effect of nature of fibrous substrate of composite membranes on their structure, conductive properties, and selectivity, *Petrol. Chem.*, 2016; 56(4): 315-320. <https://doi.org/10.1134/S0965544116040046>
13. Terin D.V., Kardash M.M., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Vol'fkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Vliyanie ionno-plazmennoj obrabotki volokna i nanochastic oksida kremniya na poristuyu strukturu anionoobmennyyh membran Polikon, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2025; 15(2): 123-131. (In Russ.)
14. Vol'fkovich Y.M., Kardash M.M., Aleksandrov G.V., Kononenko N.A., Chernyaeva M.A. Specific features of the structural organization of composite fibrous membranes polikon and their electrotransport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2013; 49(12): 1115-1121. <https://doi.org/10.1134/S1023193513120070>
15. Kardash M.M., Tyurin I.A., Oleinik D.V., Vol'fkovich Yu.M., Kononenko N.A., Chernyaeva M.A. Effect of process parameters of manufacturing of composite fibrous membranes on their structure and ion selectivity, *Petrol. Chem.*, 2013; 53(7): 482-488. <https://doi.org/10.1134/S0965544113070086>
16. Tyurin I.A., Kardash M.M., Terin D.V. The effect of nanoscale non-organic additives on the structure and synthesis of water purification membranes, *Scient. Res. Innov.*, 2020; 1(1): 31-44.
17. Bilenko D.I., Terin D.V., Toz koparan O., Jldyrym O., Galushka V.V., Dinker I., Dobrinskij E.K., Elerman Ya., Venig S.B. Vliyanie morfologii, uslovij polucheniya i vneshnih vozdeystvij na dielektricheskie svoystva nanochastic na osnove zheleza, *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Fizika*, 2015; 15(1): 21-27. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2015-15-1-21-27> (In Russ.)
18. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008; 139: 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
19. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017; 246: 196-216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
20. Volkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer. 2014. 328 p.
21. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., et al. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2012; 84(1): 107-136. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-11-19>
22. Demina O.A., Berezina N.P., Sata T., Demin A.V. Transport-structural parameters of domestic and foreign anion-exchange



membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2002; 38(8): 896-902. <https://doi.org/10.1023/A:1016874014470>

23. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment, *Sep. Purif. Technol.*, 2008; 60(1): 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.052>

24. Jordan M.L., Valentino L., Nazyrynbekova N., Palakkal V.M., Kole S., Bhattacharya D., Lin Y.J., Arges C.G. Promoting water-splitting in Janus bipolar ion-exchange resin wafers for electrodeionization, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2020; 5: 922. <https://doi.org/10.1039/C9ME00179D>

25. Park S., Kwak R. Microscale electrodeionization: In situ concentration profiling and flow visualization, *Water Res.*, 2020; 170(1-3): 115310. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115310>

Информация об авторах / Information about the authors

С.А. Шкирская – профессор кафедры физической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

S.A. Shkirskaia – prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: shkirskaia@mail.ru

М.М. Кардаш – профессор кафедры технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств, д.т.н., профессор, Энгельсский технологический институт Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

M.M. Kardash – prof., Dr. Sc. (Eng.), Department of Technology and Equipment for Chemical, Oil and Gas and Food Production, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation. e-mail: m_kardash@mail.ru

Д.В. Терин – доцент кафедры материаловедения технологии и управления качеством, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, к.ф.-м.н., доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

D.V. Terin – Cand.Sci. (Phys., Math.), Associate Professor, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation. e-mail: terinden@mail.ru

Н.А. Кононенко – профессор кафедры физической химии, д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

N.A. Kononenko – prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru

И.В. Фалина – заведующая кафедрой физической химии, д.х.н., доцент, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

I.V. Falina – prof., Dr. Sci. (Chemistry), head of the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: irina_falina@mail.ru

Е.С. Тихонова – студент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E.S. Tihonova – student of the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: yekaterina.vecherkina@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 11.06.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 11.06.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.