

УДК 541.183.123

*С. В. Шишкина, Е. А. Желонкина, Б. А. Ананченко*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Методом атомно-силовой микроскопии изучен микрорельеф поверхности гетерогенных ионообменных мембран, содержащих в составе композита одни и те же материалы, но отличающихся технологией изготовления. Показано, что микрорельеф поверхности определяется как особенностями технологии (размер частиц смолы, горячее прессование или горячее вальцевание), так и природой противоиона. Заряд противоиона влияет на набухание ионообменника и, следовательно, на размер частиц, а также на размах высот микропрофиля. Двухзарядные противоионы меди снижают набухание ионообменной смолы, что при переводе мембраны в форму двухзарядных ионов приводит к расширению пор, щелей и микротрещин на границах зерен смолы и инертного связующего. Вклад глубины этих дефектов на поверхности мембран приводит к увеличению размаха высот микропрофиля. Было определено, что мембраны АМН и СМН производства Чехии имеют более развитый микрорельеф поверхности, чем российские мембраны МК-40 и МА-41.

*Ключевые* слова: электроконвекция, гетерогенные ионообменные мембраны, шероховатость.

Электроконвекция является важнейшим механизмом увеличения массопереноса в разбавленных растворах при токах выше предельного [1-8]. Микрорельеф поверхности мембраны в условиях течения раствора вдоль ее поверхности может вызывать вторичные течения, причиной возникновения которых является «отрыв потока» [1] при обтекании препятствий раствором. Формирование перед макронеоднородностью и после нее областей с возвратным течением (вихрей) вызывает деформацию и уменьшение толщины

диффузионного пограничного слоя (ДПС) [1]. Это усиливает роль электроконвекции, т.к. увеличивается доля толщины ДПС, занимаемая областью пространственного заряда. Увеличение размеров области конвективной неустойчивости способствует интенсификации массообмена к межфазной границе [2]. Как показано в [3–5], более интенсивно она протекает вблизи электрически неоднородной поверхности гетерогенных мембран. Присутствие в рабочих растворах ионов переходных металлов приводит к образованию гидроксидов на поверхности катионообменных мембран [6–8] и комплексных соединений ионов переходных металлов с функциональными группами анионообменных мембран [1]. В обоих случаях возникают центры с повышенной каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды [7, 9], продукты которой снижают интенсивность электроконвекции [10].

Таким образом, микрорельеф поверхности мембраны, ее шероховатость могут иметь существенное значение для решения проблемы интенсификации электродиализа. Микрорельеф поверхности является причиной того, что истинная площадь поверхности мембраны больше, чем геометрическая. В то же время поверхность гетерогенных ионообменных мембран кроме неоднородности микрорельефа характеризуется химической неоднородностью, т.к. эти мембраны являются композитами, состоящими из порошков ионообменной смолы и инертного связующего (полиэтилена низкого давления). Поэтому необходимо учитывать изменения микрорельефа в процессе кондиционирования мембран и уравнивания их с исследуемыми рабочими растворами.

#### **Объекты и методы исследования.**

Для исследования были выбраны гетерогенные ионообменные мембраны МК-40 и МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия) и СМН-РР, АМН-РР (фирма МЕГА, Чехия). В состав композиций катионообменных мембран МК-40 и СМН-РР входит сульфокатионит КУ-2, анионообменных – анионит АВ-17, функциональными группами которого являются четвертичные аммониевые

основания  $C-(CH_3)_3^+$ . Однако технология изготовления мембран чешского производства отличается от технологии изготовления российских мембран. Во-первых, смола и полиэтилен в случае чешских мембран имеют гораздо более мелкий помол с размером частиц 10-12 мкм, чем у российских – 30-40 мкм [5]. Во-вторых, российские мембраны изготавливаются методом горячего прессования [11], а чешские – горячим вальцеванием [12]. Приведение мембран в рабочее (набухшее) состояние (кондиционирование) проводилось по общепринятой методике [13]. Далее некоторые образцы мембран уравнивались с раствором  $CuCl_2$  0,5 М.

Исследование морфологии поверхности мембран проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (ЗАО NT-MDT) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Визуализация результатов измерения состояла в представлении рельефа в виде топографической карты с отображением высоты цветом, на топографических картах проводили сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения Nova Pх\_3.2.2 и заключалась в анализе следующих амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности:  $R_{max}$  – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками профиля поверхности),  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость,  $R_z$  – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин).

### **Обсуждение результатов.**

Сравнение микрорельефа поверхности образцов исследуемых мембран, кондиционированных в растворе  $NaCl$ , представлено на рис. 1.

Микрорельеф поверхности мембран МА-41 и МК-40 (рис. 1, а, б) даже при различных масштабах сканирования имеет более сглаженную структуру, чем у мембран СМН и АМН (рис. 1, в, г). Имеются единичные выходы на поверхность

крупных частиц ионообменной смолы. Полиэтилен вследствие свойственной ему термопластичности в процессе горячего прессования выдавливается на поверхность, вследствие чего происходит «капсулирование» частиц ионообменника [14] и, как показано в [15], доля активной поверхности ионного обмена у кондиционированных мембран в рабочем состоянии не превышает 17-23%. В то время как у мембран АМН и СМН более мелкие частицы смолы гораздо чаще выходят на поверхность, в результате чего увеличиваются основные характеристики шероховатости (табл. 1).

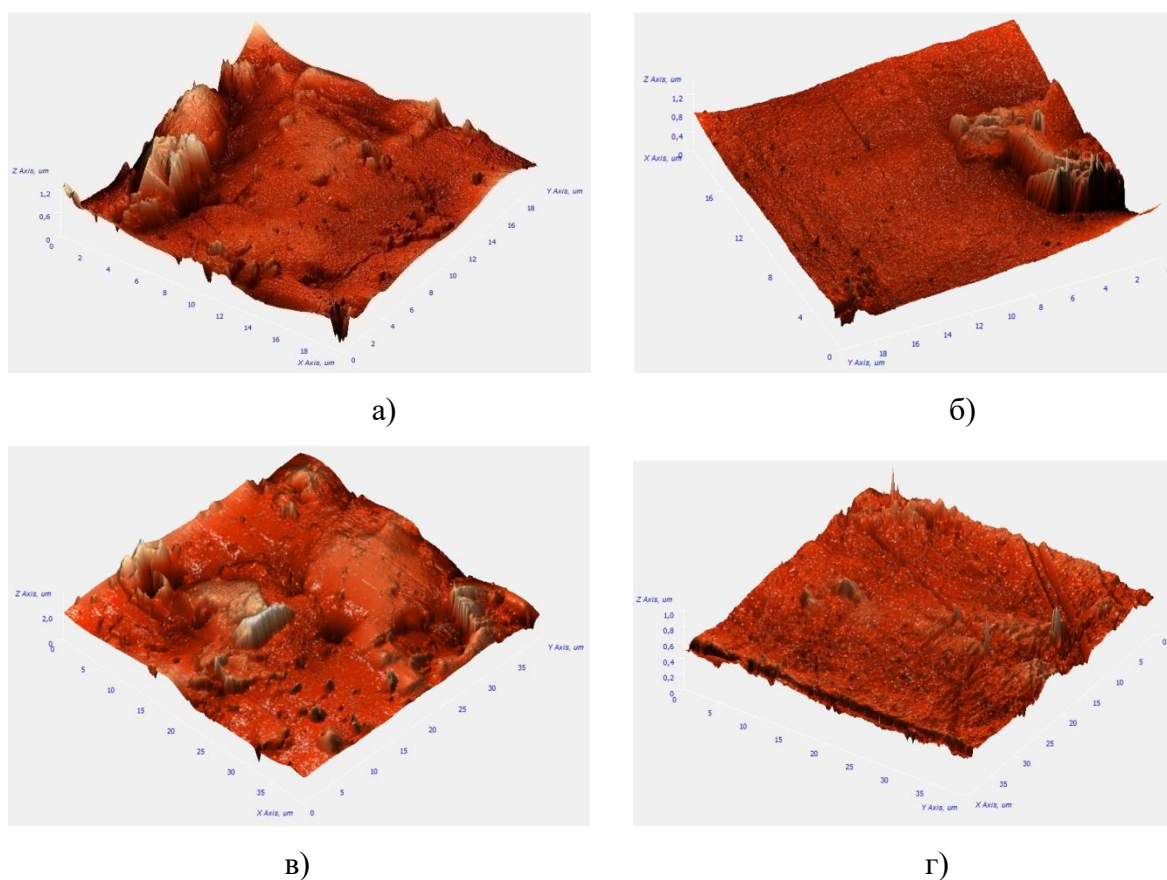


Рис. 1. АСМ-изображения мембран АМН (а) и МА-41 (б), площадь сканирования 20х20 мкм<sup>2</sup> и мембран СМН (в) и МК-40 (г), площадь сканирования 40х40 мкм<sup>2</sup>, после кондиционирования в растворе NaCl.

Как видно из таблицы 1, после уравнивания мембран с раствором  $\text{CuCl}_2$  в течение 48 часов характеристики шероховатости мембран изменяются. Для мембран МА-41 и МК-40 они снижаются. Известно, что при переходе в форму двухзарядных ионов набухание ионообменных смол уменьшается [16].

Изменение толщины мембраны в процессе набухания происходит за счет увеличения размеров только ионообменного материала, т. к. полиэтилен не набухает. Тогда и снижение набухания должно отразиться только на размерах частиц ионообменника. Это существенно сказывается на размахе высот микропрофиля и других характеристиках шероховатости. Однако снижение размеров крупных частиц смолы в мембранах МА-41 и МК-40 относительно невелико.

Таблица 1

Параметры шероховатости поверхности ионообменных мембран в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования 10x10 мкм<sup>2</sup>

Тип мембраны	Образцы мембран	R <sub>max</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	R <sub>z</sub> , нм
МК-40	После кондиционирования	377	20	127
	После уравнивания с раствором CuCl <sub>2</sub>	111	9,6	55
МА-41	После кондиционирования	325	26	113
	После уравнивания с раствором CuCl <sub>2</sub>	170	6	57
СМН	После кондиционирования	–	25	286
	После уравнивания с раствором CuCl <sub>2</sub>	356	64	424
АМН	После кондиционирования	286	34	116
	После уравнивания с раствором CuCl <sub>2</sub>	424	146	132

Для мембран СМН и АМН после уравнивания с раствором CuCl<sub>2</sub> наблюдается более развитый микрорельеф поверхности по сравнению с кондиционированными в растворе NaCl (табл. 1). Все исследованные образцы подвергались кондиционированию и только некоторые из них после

кондиционирования уравнивались с растворами хлорида меди, поэтому снижение набухания в растворе хлорида меди может приводить к расширению пор, щелей и микротрещин на границах зерен смолы и инертного связующего [14]. Вследствие этого размах высот микропрофиля поверхности мембран будет включать и глубину этих дефектов поверхности.

Необходимо отметить, что анионообменные мембраны обоих типов при кондиционировании и при уравнивании с раствором хлорида меди находились в форме ионов хлора. Поэтому значения средней квадратичной шероховатости  $R_z$  и средней арифметической шероховатости  $R_a$  в обоих растворах достаточно близки. Однако размах высот микрорельефа  $R_{max}$  у образцов мембраны АМН, уравновешенных с раствором  $CuCl_2$ , существенно больше. Это может быть связано с тем, что анионообменные мембраны могут содержать некоторое количество третичных и вторичных аминогрупп (МА-41 до 23 % [17]), способных к комплексообразованию с ионами переходных металлов, приводящему к координационному сжатию полимерной матрицы и снижению набухания [18].

### **Заключение.**

Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности гетерогенных ионообменных мембран российского производства МК-40, МА-41 и СМН, АМН производства Чехии. Показано, что микрорельеф поверхности исследованных мембран зависит от природы противоиона. Двухзарядные противоионы меди снижают набухание ионообменной смолы, что при переводе мембраны в форму двухзарядных ионов приводит к расширению пор, щелей и микротрещин на границах зерен смолы и инертного связующего. Вклад глубины этих дефектов на поверхности мембран приводит к увеличению размаха высот микропрофиля.

## Список литературы

1. *Васильева В. И., Григорчук О. В. и др.* Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 359.
2. *Уртенев М. Х., Сеидов Р. Р.* Математические модели электромембранных систем очистки воды. Краснодар: Изд-во Кубан. у-та, 2000. 140 с.
3. *Шапошник В. А., Кастючик А. С., Козадерова О. А.* Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155.
4. *Заболоцкий В. И., Шарафан М. В., Шельдешов Н. В.* Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 10. С. 1213.
5. *Заболоцкий В. И., Бугаков В. В. и др.* Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 721–731.
6. *Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. J.* // Membr.Sci. 468. 2014. P. 389–399.
7. *Танака Ё.* Массоперенос в пограничном слое и ионообменной мембране: механизм концентрационной поляризации и диссоциация // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 739.
8. *Шапошник В. А., Козадерова О. А.* Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 8. С. 870.
9. *Ганыч В. В., Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В.* Электролитическая диссоциация молекул воды в системе раствор–анионообменная мембрана МА–40, модифицированная ионами переходных металлов // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 9. С. 1390.
10. *Васильева В. И., Жильцова А. В., Малыхин М. Д. и др.* Влияние химической природы ионогенных групп на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134.
11. *Гаршина Т. И., Маркова Л. П.* // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: материалы Рос. науч. конф., 22–25 мая 2006 г. Краснодар; Туапсе: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2006. С. 44.
12. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. и др.* Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 766–777.

13. *Березина Н. П.* Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос.ун-та, 1999. 82 с.
14. *Васильева В. И., Битюцкая Л. А и др.* Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260.
15. *Лопаткова Г. Ю., Володина Е. И., Письменская Н. Д., Никоненко В. В.* Метод оценки проводящей поверхности гетерогенных мембран // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: материалы Всерос. конф., 24–28 мая 2004 г. Краснодар; Туапсе: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2004. С. 29.
16. *Брык М. Т., Атоманенко И. Д.* Вода в полимерных мембранах // Химия и технология воды. 1990. Т. 2 № 5. С. 398–435.
17. *Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. и др.* Влияние характеристик границы и ионообменная мембрана / раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 677–697.
18. *Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М., 1980. 336 с.

**ШИШКИНА Светлана Васильевна** – кандидат технических наук, заведующая кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: vgu\_tep@mail.ru

**ЖЕЛОНКИНА Евгения Андреевна** – старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: vgu\_tep@mail.ru

**АНАНЧЕНКО Борис Александрович** – ассистент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ba\_ananchenko@vyatsu.ru