DOI:
УДК 544.774, 544.6.076.242

Применение теории перколяции для описания проводящих и диффузионных свойств перфторированных мембран, модифицированных инертным фторполимером

И.В. Фалина*, М.В. Рыбалко, К.С. Демиденко, Е.Е. Мещерякова, Н.А. Кононенко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
**E-mail: falina@chem.kubsu.ru*

Аннотация. Исследованы электропроводность и диффузионная проницаемость перфторированных сульфокатионитных мембран, содержащих различное количество инертного фторполимера Ф-26 (0–95 масс. %). Показано, что с увеличением содержания Ф-26 оба свойства уменьшаются вследствие уменьшения обменной емкости и влагосодержания мембран, и при определененом содержании инертного фторполимера наблюдается обратный перколяционный переход. В рамках теории перколяции определены порог перколяции и критический индекс, значение которого согласуется с теоретическим для трехмерных неупорядоченных систем, а также рассчитан фактор извилистости транспортных каналов, монотонно возрастающий с увеличением доли инертного полимера.

Ключевые слова: перфторированная сульфокатионитовая мембрана, инертный фторполимер, электропроводность, диффузионная проницаемость, теория перколяции, фактор извилистости

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МПИ-25.1/19.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – КНА; получение экспериментальных данных – РМВ, ДКС; анализ данных литературы и экспериментальных данных – РМВ, ФИВ; написание (подготовка оригинального текста) – РМВ, ФИВ, КНА; написание (редактирование и рецензирование) – ФИВ, КНА, МЕЕ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.В. Тимофееву (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) за предоставление исходных полимеров.

Ссылка для цитирования: Фалина И.В., Рыбалко М.В., Демиденко К.С., Мещерякова Е.Е., Кононенко Н.А. Применение теории перколяции для описания проводящих и диффузионных свойств перфторированных мембран, модифицированных инертным фторполимером. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 874–884. https://doi.org/

Application of Percolation Theory to Describe Conductive and Diffusion Properties of Perfluorinated Membranes Modified with an Inert Fluoropolymer

I.V. Falina*, M.V. Rybalko, K.S. Demidenko, E.E. Meshcheryakova, N.A. Kononenko

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
**E-mail: falina@chem.kubsu.ru*

Abstract. The conductivity and diffusion permeability of perfluorinated sulfonic cation exchange membranes containing varying amounts of the inert F-26 fluoropolymer (0–95 wt %) are studied. It is shown that with increasing F-26 content, both properties decrease due to a decrease in the exchange capacity and moisture content of the membranes, and at a certain content of the inert fluoropolymer, a reverse

© Фалина И.В., Рыбалко М.В., Демиденко К.С., Мещерякова Е.Е., Кононенко Н.А., 2026
© Falina I.V., Rybalko M.V., Demidenko K.S., Meshcheryakova E.E., Kononenko N.A., 2026

percolation transition is observed. Within the framework of percolation theory, the percolation threshold and critical index are determined, the value of which is consistent with the theoretical value for three-dimensional disordered systems. The tortuosity factor of the transport channels, which monotonically increases with increasing proportion of the inert polymer, is also calculated.

Keywords: perfluorinated sulfonic acid membrane, inert fluoropolymer, conductivity, diffusion permeability, percolation theory, tortuosity factor

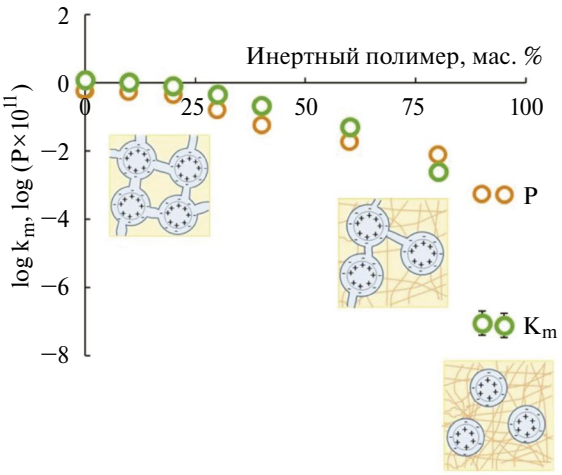
Funding. The research was carried out with the financial support of the Kuban Science Foundation as part of the scientific project No. MPI-25.1/19.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept – KNA; experimental research – RMV, DKS; analysis of literature data and experimental data – RMV, FIV; writing (preparation of the original text) – RMV, FIV, KNA; writing (editing and reviewing) – FIV, KNA, MEE.

Acknowledgements. The authors are grateful to S.V. Timofeev (Plastpolymer OJSC, St. Petersburg) for providing the starting polymers.

For Citation: Falina I.V., Rybalko M.V., Demidenko K.S., Meshcheryakova E.E., Kononenko N.A. Application of Percolation Theory to Describe Conductive and Diffusion Properties of Perfluorinated Membranes Modified with an Inert Fluoropolymer. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):874–884. (In Russ.) https://doi.org/



ВВЕДЕНИЕ

Перфторированные сульфокатионитные мембраны типа МФ-4СК занимают важное место среди ионообменных материалов, применяемых в различных мембранных технологиях. Сочетание высокой ионной проводимости, химической стойкости и термической стабильности делает их перспективными для использования в топливных элементах, мембранных электролизерах и проточных редокс-батареях. Вместе с тем для практического применения таких мембран особенно важен баланс между высокой проводимостью и низкой проницаемостью по отношению к электроактивным и нейтральным компонентам раствора. Нарушение этого баланса приводит к росту кроссовера, снижению селективности и ухудшению характеристик электрохимического устройства [1–5].

Одним из подходов к управлению транспортными свойствами мембран является введение инертного фторполимера в их состав [6, 7]. Такой прием позволяет не только уменьшить набухание, повысить механическую прочность и снизить диффузионную проницаемость, но и привести к реорганизации транспортных каналов, однако одновременно уменьшается ионная проводимость [8, 9]. Поэтому представляет интерес не только сам факт изменения транспортных характеристик, но и закономерности, по которым эти изменения происходят. В этом отношении особую ценность приобретает теория перколяции [10], позволяющая количественно описывать переход от связной проводящей структуры к разобщенной системе с резко ухудшенным переносом заряда, известный в литературе как обратный перколяционный переход.

В мембранах транспорт ионов определяется связностью гидратированных кластеров ионогенных групп, образующих непрерывную сеть каналов. При увеличении доли инертного компонента эта сеть постепенно теряет связность, образуются разобщенные проводящие домены, и вблизи критического состава свойства системы меняются особенно резко [11–13]. Именно поэтому теория перколяции рассматривается как удобный инструмент для анализа мембранных систем, в которых микроструктурные изменения напрямую отражаются на макроскопических характеристиках. В рамках этого подхода проводимость может быть описана степенным законом, содержащим порог перколяции и критический показатель, а расчет извилистости транспортных каналов позволяет связать экспериментальные данные с особенностями внутренней структуры мембраны [11–13]. Для ионообменных мембран выделяют два типа перколяционных переходов [11]: при изменении степени набухания ионообменных материалов в процессе сорбции-десорбции воды (переход первого рода); или при варьировании количества гидратированных пар фиксированный ион–противоион на стадии изготовления мембран (переход второго рода).

Для перфторированных иономеров перколяционный подход особенно актуален, поскольку их транспортные свойства определяются не только количеством фиксированных ионогенных групп и длиной боковых цепей, но характером организации гидрофильных доменов, степенью их взаимосвязанности и геометрией каналов переноса [15, 16]. Введение инертного фторполимера способно существенно перестраивать эту организацию, что делает перколяционный анализ необходимым для понимания механизма изменения свойств композитных мембран. При этом сравнение электропроводности и диффузионной проницаемости особенно важно, так как эти характеристики могут по-разному реагировать на изменение структуры мембраны и содержания инертного компонента [17–19].

Целью данной работы является исследование в рамках теории перколяции проводящих и диффузионных свойств перфторированных сульфокатионитовых мембран, модифицированных инертным фторполимером Ф-26. В задачи работы входило получение серии мембран с различным содержанием Ф-26, изучение их электропроводности и диффузионной проницаемости, определение параметров перколяционного перехода и расчет фактора извилистости транспортных каналов. Полученные результаты позволяют оценить, как изменение состава влияет на связность и геометрию путей переноса в мембране, и установить закономерности, важные для дальнейшего направленного создания мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступала серия перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих различное количество инертного фторполимера Ф-26 (сополимер поливинилиденфторида и гексафторпропилена). Образцы готовили из 9%-го раствора перфторсульфокислоты ЛФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург) в диметилформамиде и раствора Ф-26 в том же растворителе. Получена серия образцов с различной массовой долей инертного компонента (ω, %), которая варьировалась от 0 до 95% в расчете на сухой образец. Образцы обозначены МХ, где Х – содержание инертного полимера в массовых процентах.

Раствор Ф-26 получали растворением навески полимера в *N*,*N*-диметилформамиде (ДМФА) при нагревании с последующей ультразвуковой обработкой до получения прозрачного однородного раствора. Растворы ЛФ-4СК и Ф-26 смешивали в заданных массовых соотношениях, гомогенизацию проводили ультразвуковым диспергированием в течение 60 мин при температуре 25–40°С. Полученную смесь отливали на подготовленную поверхность и высушивали при температуре 60°С в течение 1 ч, затем при 90°С в течение 1 ч. После сушки образцы выдерживали при комнатной температуре не менее суток и помещали в 3 М раствор NaCl на 24 ч для перевода в Na^+-форму. Перед измерениями мембраны уравновешивали с рабочим раствором электролита.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для каждого образца определяли толщину (l, мкм), обменную емкость в расчете на массу набухшей мембраны (Q, ммоль фиксированных групп/$г_{наб}$) и массовую долю воды в набухшей пленке (W, %) по стандартным методикам.

Омическое сопротивление мембран измеряли ртутно-контактным методом на переменном токе в диапазоне частот 1 МГц–500 кГц при амплитуде переменного сигнала 30 мВ с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х, снабженного модулем для измерения импеданса FRA-24M (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия). Рабочая площадь мембраны составляла 0.785 $см^2$. Перед измерением образцы приводили в равновесие с 0.1 М раствором NaCl. Из комплексного импеданса выделяли активную составляющую сопротивления мембраны R_m как отсечку на ось активных сопротивлений. Удельную электропроводность κ_m рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S}, \qquad (1)$$

где R_m – сопротивление мембраны; l – толщина мембраны; S – рабочая площадь мембраны.

Диффузионную проницаемость определяли для мембраны в двухкамерной ячейке, окруженной с одной стороны 1 М раствором NaCl, с другой – деионизованной водой. Площадь мембраны составляла 20 $см^2$, объемы камер – по 100 мл. По изменению проводимости раствора в камере, изначально заполненной деионизованной водой, которую фиксировали с использованием измерителя иммитанса Е-21 (МНИПИ, Минск,

Беларусь), судили об изменении концентрации во времени. Продолжительность единичного эксперимента составляла 15–40 мин и варьировалась в зависимости от скорости нарастания проводимости раствора в камере с электродами, которая изначально была заполнена водой. Каждый эксперимент повторятся не менее 3 раз для получения воспроизводимых результатов. Для расчета потока использовали линейный участок зависимости «концентрация–время», что соответствует стационарному режиму переноса. За нарастанием концентрации следили кондуктометрически, для образца с низкой проницаемостью сопротивление в камере с водой изменялось от 31.05 до 25.65 кОм. Градуировочный график для пересчета проводимости раствора в концентрацию был получен в диапазоне концентраций от $6\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-3}$ моль/л, что соответствует сопротивлениям от 33.25 до 3.05 кОм. Концентрационную поляризацию не учитывали, т. к. скорость перемешивания подбиралась таким образом, чтобы толщина диффузионного слоя была пренебрежимо мала. В ходе эксперимента растворы в обеих камерах перемешивали. Диффузионный поток через мембрану J_m и интегральный коэффициент диффузионной проницаемости P рассчитывали по формулам:

$$J_m = \frac{V}{S} K \frac{d\frac{1}{R}}{dt}; \quad (2)$$

$$P = \frac{J_m l}{C}, \quad (3)$$

где C – концентрация электролита; V – объем камеры ячейки; K – константа ячейки; R – сопротивление раствора во второй камере; t – время.

Детальное описание методов определения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности и схемы измерительных ячеек представлены в работе [9]. Измерение транспортных характеристик проводили при температуре 25°C. Величина относительной погрешности не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные физико-химические характеристики полученной серии мембран представлены в табл. 1. С увеличением доли Ф-26 в составе мембраны обменная емкость и влагосодержание закономерно снижаются, что связано с уменьшением количества фиксированных групп в единице объема материала.

Транспортные свойства мембран

Удельная электропроводность мембран $\varkappa_m$, измеренная в 0.1 М растворе NaCl уменьшается с увеличением содержания инертного компонента Ф-26 (рис. 1). Такое поведение объясняется одновременным снижением обменной емкости и влагосодержания образцов. При изменении содержания фторполимера в мембранах от 60 масс. % до 95 масс. % наблюдается резкое уменьшение электропроводности более чем на 5 порядков, что указывает на нарушение непрерывности проводящих путей инертным компонентом. Для образцов М90 и М95 электропроводность принимает малые значения, характерные для непроводящих систем, и составляет 0.090 и 0.075 мкСм/м соответственно.

Диффузионная проницаемость мембран в 1 М растворе NaCl также снижается с увеличением доли Ф-26, однако характер этого снижения существенно отличается от поведения электропроводности (рис. 2). При увеличении доли инертного компонента диффузионный поток монотонно уменьшается, что связано со снижением влагосодержания мембран и изменением геометрии транспортных каналов. Снижение диффузионной проницаемости представляет практический интерес для применения таких мембран в проточных редокс-батареях, поскольку косвенно указывает на снижение кроссовера как заряженных, так и незаряженных частиц через мембрану. Важно отметить, что

Таблица 1. Физико-химические характеристики мембран с разным содержанием Ф-26
Table 1. Physicochemical characteristics of membranes with different F-26 content

Мембрана	ω, %	l, мм	Q, ммоль/$г_{наб}$	W, %
М0	0	0.36 ± 0.01	0.80 ± 0.02	21 ± 1
М10	10	0.40 ± 0.01	0.75 ± 0.02	18 ± 1
М20	20	0.44 ± 0.02	0.68 ± 0.02	16 ± 1
М30	30	0.37 ± 0.01	0.58 ± 0.02	13 ± 1
М40	40	0.37 ± 0.01	0.54 ± 0.02	9.9 ± 0.7
М60	60	0.15 ± 0.02	0.41 ± 0.02	5.1 ± 0.5
М80	80	0.20 ± 0.02	0.15 ± 0.01	3.9 ± 0.5
М90	90	0.14 ± 0.01	0.022 ± 0.005	2.3 ± 0.3
М95	95	0.12 ± 0.01	0.014 ± 0.005	0.8 ± 0.3

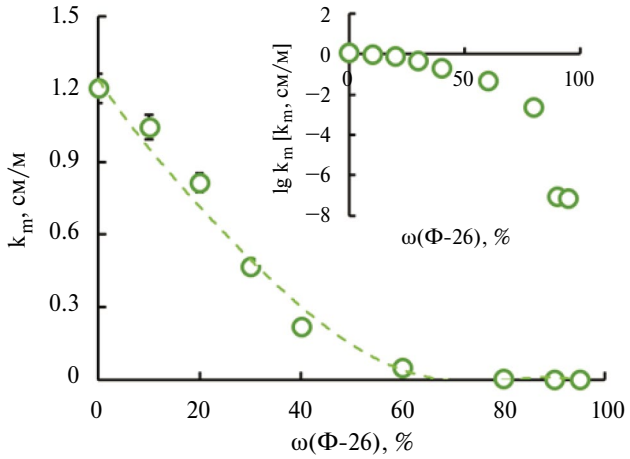


Рис. 1. Удельная электропроводность мембран в зависимости от содержания фторполимера Ф-26

Fig. 1. Specific conductivity of membranes depending on the content of F-26 fluoropolymer

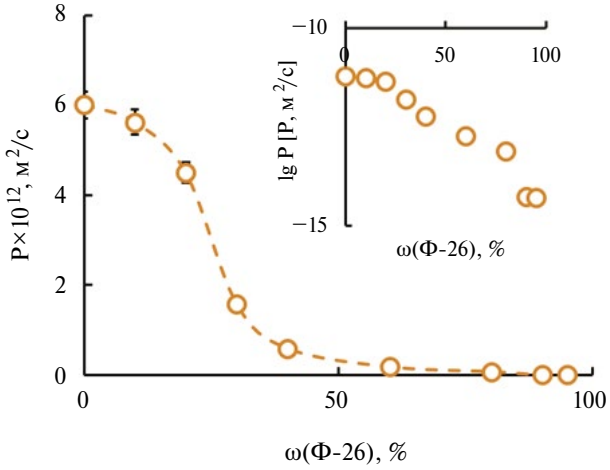


Рис. 2. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембран с различным содержанием фторполимера Ф-26

Fig. 2. Integral coefficient of diffusion permeability of membranes with different contents of F-26 fluoropolymer

при увеличении доли Ф-26 до 95 масс. % диффузионная проницаемость уменьшается на 3 порядка, резкого снижения, характерного для электропроводности, не наблюдается.

Оценка параметров перколяционной модели

Для количественного описания зависимостей удельной электропроводности $\varkappa_m$ и диффузионной проницаемости P от состава мембраны было использовано уравнение теории перколяции [10]:

$$\varkappa_m = \kappa_0 (\varphi - \varphi_{cr})^t, \quad (4)$$

где κ_0 – предэкспоненциальный множитель, по порядку величины совпадающий с удельной проводимостью проводящей фазы и определяемый из эксперимента; φ – объемная доля проводящей фазы; φ_{cr} – критическое значение проводящей фазы, при котором происходит перколяционный переход; t – критический индекс проводимости.

Для каждого образца рассчитывали объемную долю проводящей фазы φ по формуле, предложенной в [11]:

$$\varphi = QM + W, \quad (5)$$

где M – молярная масса сульфогруппы с противоионом натрия. Согласно данной формуле, проводящей фазой является внутренний равновесный раствор и гидратированные фиксированные группы. Использование обменной емкости в расчете по формуле на массу набухшей мембраны обусловлено тем, что объемная доля проводящей фазы по определению равна отношению объема проводящей фазы к объему набухшего полимера. Согласно [11] при выводе формулы (5) плотность проводящей фазы и набухшего полимера принимаются равными ввиду невозможности экспериментального определения первой.

Полученные зависимости $\varkappa_m = f(\varphi)$ и $P = f(\varphi)$ представлены на рис. 3. Оба транспортных свойства убывают с ростом содержания инертного полимера, что соответствует перколяционному переходу второго рода [11], наблюдаемому при снижении обменной емкости мембраны.

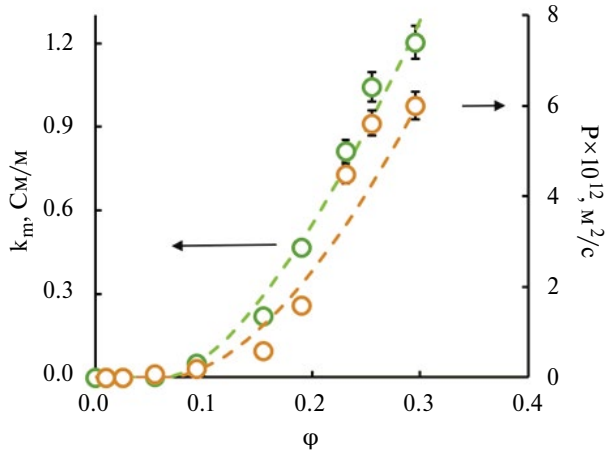


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран от объемной доли проводящей фазы в образцах (точки – экспериментальные данные, кривая – результат расчета)

Fig. 3. Dependences of the specific conductivity and diffusion permeability of MF-4SK membranes on the volume fraction of the conductive phase in the samples (dots – experimental data, curve – calculation result)

Значение φ_{cr} для каждого свойства определяли методом касательных к двум участкам кривой, представленной в координатах $\lg P = f(\varphi)$ или $\lg\varkappa_m = f(\varphi)$. Далее данные зависимости были представлены в координатах $\lg P$–$\lg(\varphi-\varphi_{cr})$ и $\lg\varkappa_m$–$\lg(\varphi-\varphi_{cr})$ соответственно. Линейная аппроксимация последних зависимостей методом наименьших квадратов (рис. 4) позволила определить параметры обратного перколяционного перехода $\varkappa_0$ и τ по пересечению прямой с осью ординат и ее наклону. На рис. 3 представлены расчетные кривые, полученные с использованием полученных параметров модели. Видно, что для электропроводности наблюдается хорошее согласие между экспериментом и расчетом, в то время как для диффузионной проницаемости оно хуже, но может считаться удовлетворительным. Критическая объемная доля проводящей фазы (порог перколяции) для обоих свойств имеет близкие значения и составляет 0.067±0.001, что соответствует содержанию Ф-26 примерно 75 масс. % и в 2–3 раза ниже литературных данных для немодифицированных мембран МФ-4СК [11, 20, 21].

По данным [22] для гетерогенных мембран, полученных прессованием порошков полистирольной смолы и полиэтилена, перколяционный порог в растворах NaCl и глюкозы одновременно фиксировался как по электропроводности, так и по диффузионной проницаемости при значениях $\varphi_{cr} = 0.24$–0.29. Для гомогенных ионообменных мембран на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты перколяционный переход для диффузионной проницаемости наблюдался при содержании метакриловой кислоты 14 масс. % ($\varphi_{cr} = 0.165$, $t = 1.7$), что хорошо согласуется с теоретическими значениями для случайно упорядоченных трехмерных систем [23]. Наблюдаемое в настоящей работе низкое значение φ_{cr} может быть обусловлено хорошей совместимостью инертного фторполимера Ф-26 и перфторсульфокислоты, а также высокой гидрофобностью Ф-26 и незаряженных фрагментов цепей перфторсульфокислоты. В результате этого образование проводящих доменов происходит не хаотично, а с формированием путей переноса, которые даже при высоком содержании инертного фторполимера образуют отдельные транспортные каналы. Кроме того, это может быть связано с пластифицирующим действием структурно совместимого фторполимера Ф-26 в ДМФА, который снижает механическое сопротивление набуханию и облегчает формирование непрерывной сети гидрофильных каналов уже при малых степенях набухания, а также с кластерно-канальной организацией матрицы, изначально предрасполагающей к высокой связности гидрофильных доменов.

Критический индекс t составляет 1.49 и 1.70 для электропроводности и диффузионной проницаемости соответственно. Рассчитанное значение t близко к теоретическому значению для трехмерных неупорядоченных систем (1.6±0.4), что подтверждает корректность применения перколяционной модели к исследуемой системе. Электрическая проводимость и диффузионная проницаемость проводящей фазы мембран составляет $\kappa_0 = 11.7$ См/м и $7.7\cdot10^{-11}$ м^2/с. Такое высокое

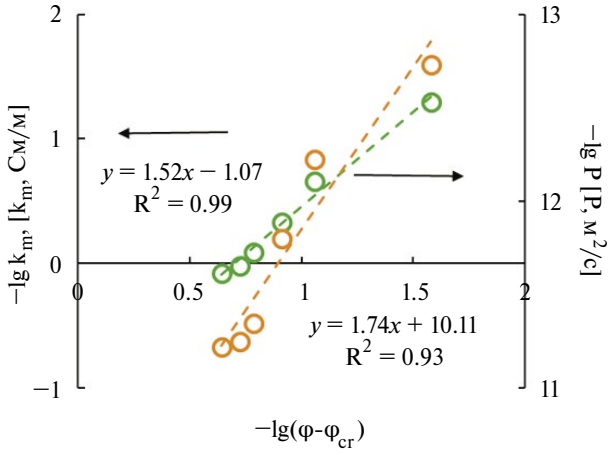


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран от $(\varphi-\varphi_{cr})$ в билогарифмических координатах

Fig. 4. Dependence of specific conductivity and diffusion permeability of membranes on $(\varphi-\varphi_{cr})$ in bilogarithmic coordinates

значение электропроводности проводящей фазы можно объяснить тем, что в качестве таковой в мембране выступают гидратированные фиксированные ионы и противоионы, а также внутренний равновесный раствор. Концентрация фиксированных групп в кластерной области мембраны, равная концентрации катионов Na^+ и определяемая как отношение обменной емкости мембраны к влагосодержанию, достигает 4 моль/л, что обеспечивает ее высокую проводимость. Вклад внутреннего равновесного раствора с концентрацией 0.1 М, объемная доля которого не превышает 0.05 от объема мембраны [8], можно считать незначимым. В то же время диффузионная проницаемость определяется концентрацией коионов в гидратированной части мембраны, которая существенно ниже концентрации противоионов и соответствует концентрации необменно сорбированного электролита. В результате диффузионная проницаемость проводящей фазы существенно ниже коэффициента диффузии NaCl в растворе, равного $1.61\cdot10^{-9}$ м^2/с.

На основе полученного значения t был рассчитан фактор извилистости τ транспортных каналов по феноменологической формуле, описанной в [24]:

$$\tau = \pi^{-(t-1)}, \qquad (6)$$

где π – пористость материала. Для инертных пористых материалов параметр π формально равен объемной доле раствора, заполняющего поры и выступающего в качестве единственной проводящей фазы. В ионообменных мембранах более сложная ситуация, так как проводимость обеспечивается переносом ионов не только во внутреннем растворе, но и в гелевой фазе, которая представляет собой гидратированные фиксированные ионы и противоионы. Поэтому в качестве

параметра π использовали объемную долю проводящей фазы. Зависимость τ от состава мембраны представлена на рис. 5. Фактор извилистости монотонно увеличивается от 1.8 для образца М0 до 3.2 для образца М60, что отражает возрастающее препятствие, создаваемое инертным полимером как для миграции ионов, так и для диффузии электролита. Для образцов с более высоким содержанием Ф-26 расчет τ по формуле (6) не проводился, поскольку объемная доля проводящей фазы в этих образцах ниже порога перколяции, что делает применение модели некорректным.

В работе [8] для аналогичных мембран с содержанием инертного полимера Ф-26 0-40 масс. % на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости в растворе хлорида натрия были рассчитаны транспортно-структурные параметры двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей. Обе модели представляют мембрану как

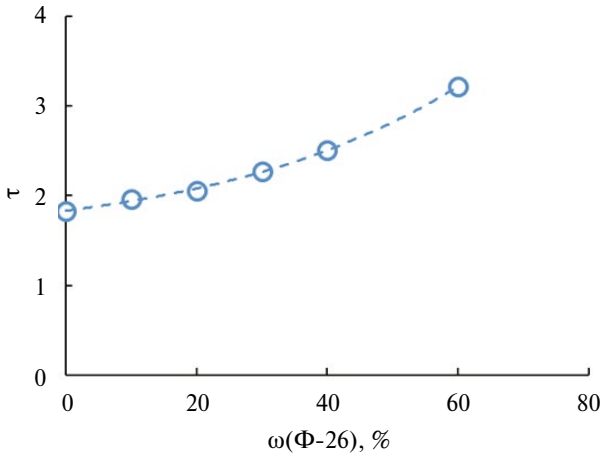


Рис. 5. Зависимость фактора извилистости от содержания инертного фторполимера Ф-26 в образцах

Fig. 5. Dependence of the tortuosity factor on the content of inert fluoropolymer F-26 in the samples

микрогетерогенный материал, состоящий из фазы геля, включающего полимерную основу и гидратированные фиксированные группы, и внутреннего равновесного раствора. Объемные доли этих проводящих фаз равны f_1 и f_2 соответственно. Взаимное пространственное расположение фаз определяется величиной параметра α, который принимает значения от –1 (последовательное расположение), до 1 (параллельное расположение). Свойства раствора в межгелевых промежутках идентичны свойствам равновесного раствора. Электропроводящие и диффузионные свойства гелевой фазы, которые экспериментально определить невозможно, в рамках двухфазной микрогетерогенной модели характеризуются модельными параметрами $\varkappa_{iso}$ и G соответственно. Расширенная трехпроводная модель дополняет эти представления набором геометрических параметров, характеризующих доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз геля и раствора (a), только через гель (b) и только через раствор (c).

Согласно группировке фаз, в рамках данных модельных подходов вводимый инертный фторполимер входит в состав гелевой фазы. Полученные значения транспортно-структурных параметров двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей для исследованных мембран представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, увеличение содержания инертного фторполимера приводит к снижению проводимости гелевой фазы $\varkappa_{iso}$. Анализ значений объемной доли внутреннего равновесного раствора f_2 показывает, что для образцов с содержанием Ф-26 до 30% она практически не изменяется, а при более высоком содержании уменьшается на два порядка. Указанный эффект сопровождается резким уменьшением параметра G, характеризующего диффузионный перенос коионов в гелевой фазе. Одновременно наблюдается рост параметра α при возрастании доли инертного полимера в мембране, что указывает на увеличение вклада параллельного соединения фаз и формирование узких каналов переноса ионов. Также изменяется распределение долей тока, переносимых по каналам

Таблица 2. Значения транспортно-структурных параметров двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей для исследованных мембран [8]

Table 2. Values of transport-structural parameters of the two-phase microheterogeneous and extended three-wire models for the studied membranes [8]

Образец	f_2	$\varkappa_{iso}$, См/м	α	$G\cdot10^{15}$, м^5 моль$^{-1}$ с$^{-1}$	a	b	c
М0	0.06	1.19	0.38	2.89	0.14	0.85	$2.2\cdot10^{-3}$
М10	0.04	1.03	0.45	2.94	0.10	0.9	$2.1\cdot10^{-3}$
М20	0.04	0.80	0.40	2.06	0.11	0.88	$1.5\cdot10^{-3}$
М30	0.04	0.42	0.40	0.20	0.092	0.91	$1.9\cdot10^{-3}$
М40	0.0002	0.21	1	–	0.0017	1.0	$6.5\cdot10^{-4}$

геля, межгелевого раствора и смешанному каналу, в пользу преимущественного переноса только по каналу геля. Указанные изменения в значениях параметров двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей не противоречат увеличению извилистости пути переноса по расчетам в рамках перколяционной модели несмотря на различный подход к группировке компонентов мембраны в две проводящие фазы. В отличие от микрогетерогенных моделей, в которых инертный полимер включается в проводящую гелевую фазу и увеличение его содержания приводит к уменьшению проводимости этой фазы при практически одинаковом соотношении долей геля и межгелевого раствора, перколяционная модель выделяет инертный полимер в отдельную фазу и по мере увеличения доли проводящей фазы ее свойства не изменяются, а предположительно меняется только характер распределения в объеме материала: изолированные проводящие домены ($\varphi<\varphi_{cr}$), отдельные пути переноса ($\varphi\approx\varphi_{cr}$), бесконечный кластер ($\varphi>\varphi_{cr}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия поливных перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих инертный фторполимер Ф-26 в количестве от 0 до 95 масс. % в расчете на сухой образец. Показано, что удельная электропроводность (в 0.1 М растворе NaCl) и диффузионная проницаемость (в 1 М растворе NaCl) закономерно снижаются с увеличением доли Ф-26 вследствие уменьшения обменной емкости и влагосодержания мембран. При достижении порога перколяции, соответствующего содержанию инертного полимера примерно 75% для электропроводности наблюдается выраженное резкое снижение; для диффузионной проницаемости перколяционная аппроксимация дает близкую оценку порога, однако экспериментальное изменение носит существенно более плавный характер.

В рамках теории перколяции для электропроводности определены порог перколяции $\varphi_{cr} = 0.067\pm0.001$ (что соответствует содержанию Ф-26 около 75 масс. %), полученное значение критического индекса хорошо согласуется с теоретическим для трехмерных неупорядоченных систем, что подтверждает корректность применения перколяционной модели к данной системе. Рассчитаны проводимость и диффузионная проницаемость проводящей фазы, которые составили 11.7 См/м и $7.7\cdot10^{-11}$ м^2/с соответственно. Рассчитанный фактор извилистости транспортных каналов τ монотонно возрастает от 1.8 (немодифицированная) до 3.2 (образец с 60% Ф-26), отражая нарастающее структурное препятствие переносу ионов при увеличении доли инертного полимера. Установлена взаимосвязь величины фактора извилистости в рамках перколяционной модели и параметра двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей, характеризующего взаимное расположение проводящих фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiashu Yuan, Zheng-Ze Pan, Yin Jin et al. Membranes in non-aqueous redox flow battery. *J. Power Sources*. 2021. Vol. 500. P. 229983. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229983
2. Yu Shi, Chika Eze, Binyu Xiong et al. Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review. *Appl. Energy*. 2019. Vol. 238. Pp. 202–224. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.087
3. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А. Перфторированные сульфосодержащие полимерные мембраны: микроструктура и основные функциональные свойства. *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 6. С. 435–451. https://doi.org/10.31857/S221811722306007X
4. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P. et al. Redox flow batteries: a review. *J. Appl. Electrochem*. 2011. Vol. 41. no. 10. Pp. 1137–1164. https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2
5. Mareev S., Gorobchenko A., Ivanov D. et al. Ion and water transport in ion-exchange membranes for power generation systems: Guidelines for modeling. *Int. J. Mol. Sci*. 2023. Vol. 24. no. 1. P. 34. https://doi.org/10.3390/ijms24010034
6. Jun Woo Park, Wycisk R., Pintauro P.N. Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells. *J. Membr. Sci*. 2015. Vol. 490. Pp. 103–112. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.044
7. Farhadpour M., Zongpei Wu, Qinglan Zhao et al. Design of highly microphase separated blend polyarylene-based membranes for anion exchange membrane fuel cells via the double percolation effect. *Nano Energy*. 2026. Vol. 151. P. 111838. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2026.111838
8. Falina I., Kononenko N., Timofeev S. et al. Nanocomposite membranes based on fluoropolymers for electrochemical energy sources. *Membranes*. 2022. Vol. 12. no. 10. P. 935. https://doi.org/10.3390/membranes12100935
9. Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Рыбалко М.В. и др. Влияние инертного фторполимера на равновесные и динамические гидратные характеристики мембраны МФ-4СК. *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 6. С. 738–747. https://doi.org/10.31857/S0023291223600645

10. Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.* 1973. Vol. 45. no. 4. P. 574. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574
11. Березина Н.П., Карпенко Л.В. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах. *Коллоидный журнал.* 2000. Т. 62. № 6. С. 749–757.
12. Vishnyakov A., Runfang Mao, Ming-Tsung Lee et al. Coarse-grained model of nanoscale segregation, water diffusion, and proton transport in Nafion membranes. *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 148. P. 024108. https://doi.org/10.1063/1.4997401
13. Hsu W.Y., Barkley J.R., Meakin P. Ion percolation and insulator-to-conductor transition in Nafion perfluorosulfonic acid membranes. *Macromolecules.* 1980. Vol. 13. no. 1. Pp. 198–200. https://doi.org/10.1021/ma60073a041
14. Wódzki R., Narębska A., Nioch W.K. Percolation conductivity in Nafion membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. Vol. 30. no. 2. Pp. 769–780. https://doi.org/10.1002/app.1985.070300225
15. Кривандин А.В., Соловьева А.В., Шаталова О.В. и др. Влияние растворителей на структуру перфторированных сульфокатионитовых мембран. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2005. Т. 47. № 9. С. 1684–1690.
16. Flottat T., Latour B., Goujon F. et al. Investigating percolation and clustering effects on aquivion and nafion membranes at the molecular scale. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48. no. 85. Pp. 33283–33296. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.086
17. Тимашев С.Ф., Гладких С.Н. О механизме переноса ионов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах. *Доклады Академии наук СССР.* 1982. Т. 262. № 3. С. 656–661.
18. Гладких С.Н., Тимашев С.Ф., Чувилева Г.Г. и др. Концентрационные зависимости переноса противоионов и коионов в перфторированных катионообменных мембранах МФ-4СК. *Журнал физической химии.* 1982. Т. 56. № 2. С. 465–467.
19. Тимашев С.Ф. *Физикохимия мембранных процессов*. Москва: Химия, 1988.
20. Неймарк А.В., Хейфец Л.И. Перколяционная модель проводимости ионообменных мембран. *Доклады Академии наук СССР.* 1988. Т. 301. № 3. С. 646–651.
21. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139. nos. 1–2. Pp. 3–28. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002
22. Sumberova V., Bleha M., Wodzki R. Percolation transition in heterogeneous ion exchange membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. Vol. 46. no. 4. Pp. 611–617. https://doi.org/10.1002/app.1992.070460407
23. Matsuyama H., Teramoto M., Tsuchiya M. Percolation permeability in styrene-methacrylic acid ionomers. *J. Membr. Sci.* 1996. Vol. 118. no. 2. Pp. 177–184. https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00111-1
24. Knauth P., Pasquini L., Narducci R. et al. Effective ion mobility in anion exchange ionomers: Relations with hydration, porosity, tortuosity, and percolation. *J. Membr. Sci.* 2021. Vol. 617. P. 118622. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118622

REFERENCES

1. Jiashu Yuan, Zheng-Ze Pan, Yin Jin et al. Membranes in non-aqueous redox flow battery. *J. Power Sources*. 2021;**500**:229983. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229983
2. Yu Shi, Chika Eze, Binyu Xiong et al. Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review. *Appl. Energy.* 2019;**238**:202–224. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.087
3. Safronova E.Yu., Lysova A.A. Perfluorosulfonic acid polymer membranes: Microstructure and basic functional properties. *Membr. Membr. Technol.* 2023;**5**(6):379–393. https://doi.org/10.1134/S2517751623060070
4. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P. et al. Redox flow batteries: a review. *J. Appl. Electrochem.* 2011;**41**(10):1137–1164. https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2
5. Mareev S., Gorobchenko A., Ivanov D. et al. Ion and water transport in ion-exchange membranes for power generation systems: Guidelines for modeling. *Int. J. Mol. Sci.* 2023;**24**(1):34. https://doi.org/10.3390/ijms24010034
6. Jun Woo Park, Wycisk R., Pintauro P.N. Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells. *J. Membr. Sci.* 2015;**490**:103–112. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.044

7. Farhadpour M., Zongpei Wu, Qinglan Zhao et al. Design of highly microphase separated blend polyarylene-based membranes for anion exchange membrane fuel cells via the double percolation effect. *Nano Energy.* 2026;**151**:111838. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2026.111838
8. Falina I., Kononenko N., Timofeev S. et al. Nanocomposite membranes based on fluoropolymers for electrochemical energy sources. *Membranes.* 2022;**12**(10):935. https://doi.org/10.3390/membranes12100935
9. Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Rybalko M.V. et al. The influence of inert fluoropolymer on equilibrium and dynamic hydration characteristics of MF-4SC membrane. *Colloid J.* 2023;**85**(6):908–916. https://doi.org/10.1134/s1061933x23600732
10. Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.* 1973;**45**(4):574. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574
11. Berezina N.P., Karpenko L.V. Percolation effects in ion-exchange materials. *Colloid J.* 2000;**62**(6):676–684. https://doi.org/10.1023/A:1026670423208
12. Vishnyakov A., Runfang Mao, Ming-Tsung Lee et al. Coarse-grained model of nanoscale segregation, water diffusion, and proton transport in Nafion membranes. *J. Chem. Phys.* 2018;**148**:024108. https://doi.org/10.1063/1.4997401
13. Hsu W.Y., Barkley J.R., Meakin P. Ion percolation and insulator-to-conductor transition in Nafion perfluorosulfonic acid membranes. *Macromolecules.* 1980;**13**(1):198–200. https://doi.org/10.1021/ma60073a041
14. Wódzki R., Narębska A., Nioch W.K. Percolation conductivity in Nafion membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985;**30**(2):769–780. https://doi.org/10.1002/app.1985.070300225
15. Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Shatalova O.V. et al. Effect of solvents on the structure of perfluorinated sulfocationic membranes. *Polym. Sci. Ser. A.* 2005;**47**(9):995–1000.
16. Flottat T., Latour B., Goujon F. et al. Investigating percolation and clustering effects on aquivion and nafion membranes at the molecular scale. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023;**48**(85):33283–33296. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.086
17. Timashev S.F., Gladkikh S.N. O mekhanizme perenosa ionov v perftorirovannykh sulfokationitovykh membranakh [On the mechanism of ion transport in perfluorinated sulfonic cation exchange membranes]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [*Proceedings of the USSR Academy of Sciences*]. 1982;**262**(3):656–661. (In Russ.)
18. Gladkikh S.N., Timashev S.F., Chuvileva G.G. et al. Kontsentratsionnye zavisimosti perenosa protivoionov i koionov v perftorirovannykh kationoobmennykh membranakh MF-4SK [Concentration dependences of counterion and co-ion transfer in perfluorinated cation-exchange membranes MF-4SK]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [*Russ. J. Phys. Chem.*]. 1982;**56**(2):465–467. (In Russ.)
19. Timashev S.F. *Physical Chemistry of Membrane Processes*, New York: Ellis Horwood, 1991. https://doi.org/10.1002/bbpc.19920960123
20. Neimark A.V., Kheifets L.I. Perkoliatsionnaia model provodimosti ionoobmennykh membran [Percolation model of ion-exchange membrane conductivity]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [*Proceedings of the USSR Academy of Sciences*]. 1988;**301**(3):646–651. (In Russ.)
21. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008;**139**(1–2):3–28. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002
22. Sumberova V., Bleha M., Wodzki R. Percolation transition in heterogeneous ion exchange membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992;**46**(4):611–617. https://doi.org/10.1002/app.1992.070460407
23. Matsuyama H., Teramoto M., Tsuchiya M. Percolation permeability in styrene-methacrylic acid ionomers. *J. Membr. Sci.* 1996;**118**(2):177–184. https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00111-1
24. Knauth P., Pasquini L., Narducci R. et al. Effective ion mobility in anion exchange ionomers: Relations with hydration, porosity, tortuosity, and percolation. *J. Membr. Sci.* 2021;**617**:118622. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118622

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фалина Ирина Владимировна – д-р хим. наук; зав. каф., Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: falina@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8246-150X

Рыбалко Михаил Викторович – студент, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: just.rybalko@gmail.com

Демиденко Ксения Сергеевна – асп., Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: ksyu.vashchenko.demidenko@mail.ru

Мещерякова Екатерина Евгеньевна – соискатель каф. физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: katerina6327095@gmail.com

Кононенко Наталья Анатольевна – д-р хим. наук; проф., Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8065-077X

ABOUT THE AUTHORS

Falina, Irina V. – Ph.D. (Chemistry); Head of Department, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: falina@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8246-150X

Rybalko, Michail V. – Student, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: just.rybalko@gmail.com

Demidenko, Ksenia S. – Postgraduate, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: emailemail@mail.ru
E-mail: ksyu.vashchenko.demidenko@mail.ru

Meshcheryakova, Ekaterina E. – Applicant at the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: katerina6327095@gmail.com

Kononenko, Natalia A. – Ph.D. (Chemistry); Professor, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: kononenk@chem.kubsu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8065-077X

Поступила в редакцию 06.08.2026 г.
После доработки 17.09.2026 г.
Принята к публикации 18.09.2026 г.

Received August 06, 2026
Revised September 17, 2026
Accepted September 18, 2026