



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 66.081.6; 544.6.076.242

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

Влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и морфологию поверхности гетерогенной мембраны МК-40

С. В. Добрыдень, Э. М. Акберова, Д. Р. Мамонов, Я. Р. Беспалова, В. И. Васильева✉

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Изучены физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных мембран МК-40 с заданным размером частиц сульфокатионообменной смолы в диапазонах < 20, 32–40 и 56–71 мкм при соотношении смолы и полиэтилена 65:35. Экспериментальные мембраны изготовлены на предприятии ООО «ИП «Щекиноазот» (Россия). Сравнительный анализ характеристик мембран показал, что основные физико-химические свойства изменяются согласованно с изменением параметров поверхности. С ростом размера частиц ионообменной смолы влагосодержание и толщина мембран падают соответственно с уменьшением поверхностной макропористости. При этом обменная емкость мембран не зависит от размера частиц ионообменной смолы.

Количественный анализ РЭМ-изображений мембран в набухшем состоянии выявил ряд особенностей морфологии их поверхности. Во-первых, установлено наличие мелких с радиусом $R < 10$ мкм и отсутствие крупных ($R > 20$ мкм) ионообменников для мембран с размером частиц смолы в диапазоне 56–71 мкм. Во-вторых, выявлено уменьшение доли ионообменника на 14 % и средневзвешенного радиуса частиц ионообменной смолы на 15 % с увеличением заданных при производстве размеров ионообменника. В-третьих, обнаружено уменьшение поверхностной макропористости на 7 %, но увеличение размера макропор более, чем на 20 % с ростом размера частиц смолы. Для объяснения выявленных особенностей морфологии поверхности гетерогенных мембран МК-40 с разным размером частиц сульфокатионообменной смолы необходимо проведение исследований структуры их внутренней фазы.

Ключевые слова: гетерогенная катионообменная мембрана, размер частиц ионообменной смолы, морфология поверхности, физико-химические свойства

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Добрыдень С. В., Акберова Э. М., Мамонов Д. Р., Беспалова Я. Р., Васильева В. И. Влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и морфологию поверхности гетерогенной мембраны МК-40. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

For citation: Dobryden S. V., Akberova E. M., Mamonov D. R., Bepalova Ya. R., Vasil'eva V. I. Influence of the particle size of sulfonated cation exchange resin on the physicochemical properties and surface morphology of MK-40 heterogeneous membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

✉ Васильева Вера Ивановна, e-mail: viv155@mail.ru

© Добрыдень С. В., Акберова Э. М., Мамонов Д. Р., Беспалова Я. Р., Васильева В. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время академические исследователи и практики сосредоточены на разработке специализированных мембранных продуктов, наиболее подходящих для удовлетворения конкретных технологических требований, таких как низкое электрическое сопротивление мембраны [1], специфическая селективность [2], химическая и термическая стабильность [3] и/или устойчивость к осадкообразованию [4]. Изготовление новых или модификация известных коммерческих мембран для конкретных целей представляет собой сложную междисциплинарную задачу, поскольку параметры, определяющие их свойства, часто действуют в противоположных направлениях. Например, высокая концентрация фиксированных ионов в матрице мембраны приводит к низкому электрическому сопротивлению, но вызывает высокую степень набухания в сочетании с плохой механической стабильностью [1, 5]. К тому же, неотъемлемой трудностью для изготовления гетерогенных мембран, обладающих оптимальным сочетанием механической прочности и электрохимических свойств, является необходимость наличия двух непрерывных фаз – ионообменной и инертной. Эффективный контакт между ионообменными частицами необходим для создания непрерывных путей для транспорта ионов, а для обеспечения механической прочности – сплошной слой связующего материала [6]. При этом при деформации инертного связующего и частиц ионообменной смолы при набухании формируются заполненные раствором каналы, соединяющие ионообменники. Для достижения высокой механической прочности ионообменные мембраны армируют тканями из таких полимеров, как капрон и полиэстер (лавсан). Такое строение приводит к существенным различиям физико-химических свойств поверхности и объема мембран в микрометровом масштабе. Наличие проводящих (фаза ионообменника) и непроводящих (инертное связующее) участков, а также армирующей ткани способствует развитию электрической и геометрической неоднородности на поверхности, что способствует развитию в электромембранных системах электроконвекции – основного механизма сверхпределной проводимости мембран [7, 8].

Целью работы является изучение влияния размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности гетерогенной мембраны МК-40.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 с заданным размером частиц ионообменной смолы в диапазоне: < 20, 32–40 и 56–71 мкм, изготовленные на известном российском предприятии ООО «ИП «Щекиноазот». Мембрана МК-40 представляет собой полимерную композицию из сильнокислотного катионообменника КУ-2-8, полиэтилена низкого давления марки L461N19 и армирующей ткани – капроновой сетки «Эксцельсиор» арт. 56314. Фиксированными группами мембран МК-40 являются сульфогруппы $-\text{SO}_3^-$. Соотношение ионообменной смолы и полиэтилена в составе экспериментальных мембран МК-40 являлось традиционным и составляло 65 масс. % к 35 масс. %. Частицы ионообменной смолы определенного размера отбирали с использованием комплекса из пяти сит с диаметром ячеек 71, 32 и 20 мкм.

Физико-химические свойства исследуемых образцов определяли согласно стандартным методикам испытаний ионообменных мембран [9]. Полную обменную емкость определяли в статических условиях методом кислотно-основного титрования. Расчет полной обменной емкости Q (ммоль/г_{сух}) проводили с учетом влагосодержания W . Массовую долю воды W (%) в мембранах определяли методом воздушно-тепловой сушки, толщину l (мкм) измеряли с помощью микрометра и плотность ρ (г/см³) – пикнометрическим методом.

Исследования морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением микроскопа марки JSM-6510 LV (Япония). Так как рабочее состояние ионообменных мембран является набухшим, то исследование проводили в низковакуумном режиме с использованием отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Этот режим РЭМ не требует предварительного высушивания образца и напыления на его поверхность токопроводящего слоя [10]. Количественная оценка доли ионообменного материала (S , %) и пористости (P , %) на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [11]. Под понятием «пора» понималось пространство между ионообменником и инертным связующим (полиэтиленом). С учетом «размерного эффекта» неоднородной поверхности гетерогенных мембран для одновременного определения доли, а также радиуса частиц ионообмен-

ной смолы (R , мкм) и макропор (r , мкм) в качестве оптимальной величины кратности увеличения изображения поверхности была выбрана величина 500 [5].

3. Результаты и обсуждение

Сравнение свойств экспериментальных мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы выявило влияние размеров частиц ионообменника на их физико-химические и структурные свойства (табл. 1).

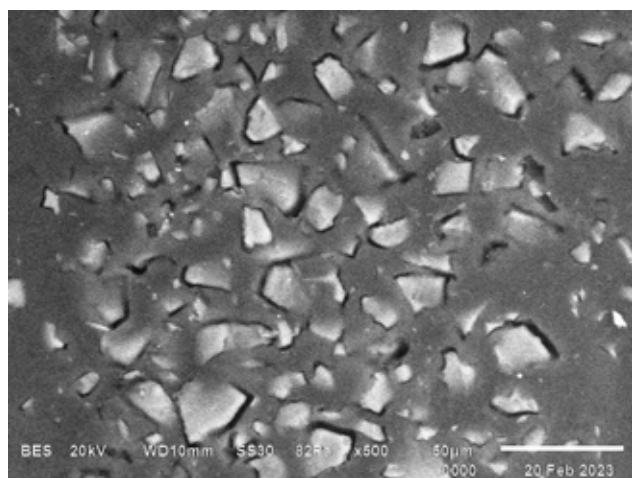
Структура поверхности исследуемых гетерогенных катионообменных мембран является неоднородной (рис. 1). Визуализируются светлые участки проводящей поверхности (частицы ионообменника) и темные участки инертного полиэтилена (непроводящая поверхность). Сравнение электронных микрофотографий поверхности мембран с минимальным и максимальным размером частиц ионообменной смолы показало, что с ростом размера частиц доля ионообменника S на поверхности мембран в набухом состоянии уменьшается на 14 % (табл. 1). Количественный анализ размеров частиц ионообменной смолы на поверхности выявил раз-

ницу величин средневзвешенного радиуса чуть более 15 %.

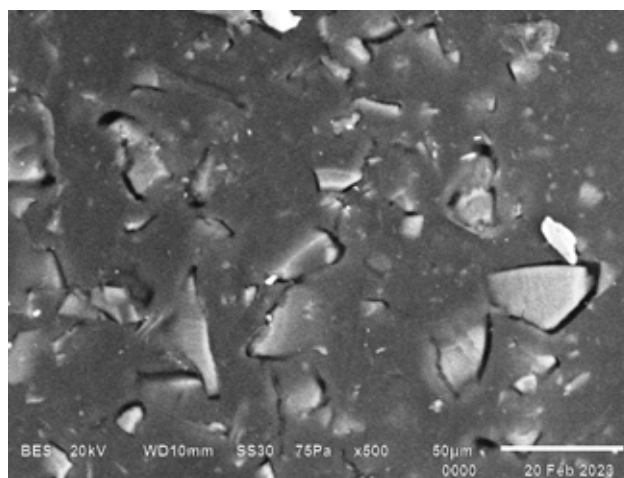
Гистограммы распределения доли частиц смолы разного радиуса S_R от общей площади фазы ионообменника S_0 на поверхности экспериментальных мембран МК-40 представлены на рис. 2. Для мембраны МК-40 с минимальным заданным размером частиц ионообменной смолы максимальную долю (85 %) составляют частицы с радиусом в диапазоне от 1 до 10 мкм, 14 % составляют частицы с радиусом 11–13 мкм, остальную часть составляют частицы смолы с $R < 1$ мкм. Для мембраны с максимальным заданным при изготовлении размером частиц ионообменной смолы (от 56 до 71 мкм) установлено, что частицы крупного размера отсутствуют на поверхности. Частицы с радиусом в диапазонах от 1 до 10 мкм и от 11 до 16 мкм составляют 70 и 28 % от общей площади ионообменной фазы, соответственно. С увеличением размера частиц ионообменной смолы выявлена тенденция уменьшения поверхностной макропористости P (табл. 1) на 7 %. При этом величина средневзвешенного радиуса макропор увеличивается более, чем на 20 %. Гистограммы распределения доли ма-

Таблица 1. Физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы

Размер частиц ионообменной смолы, мкм	Q , ммоль/г _{сух}	W , %	ρ , г/см ³	l , мкм	S , %	P , %	R , мкм	r , мкм
<20	2.54±0.02	40.4±0.6	1.10±0.06	566±7	21±1	4.7±0.8	2.6±0.3	1.8±0.3
32–40	2.49±0.02	37.7±0.9	1.06±0.07	554±7	18±4	3.8±0.9	2.7±0.2	1.8±0.1
56–71	2.54±0.03	35.7±0.6	1.03±0.07	492±6	18±2	4.4±1.7	2.2±0.3	2.2±0.2



а



б

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сульфокатионообменных мембран МК-40 при увеличении 500. Размер частиц ионообменной смолы < 20 мкм (а), 56–71 мкм (б)

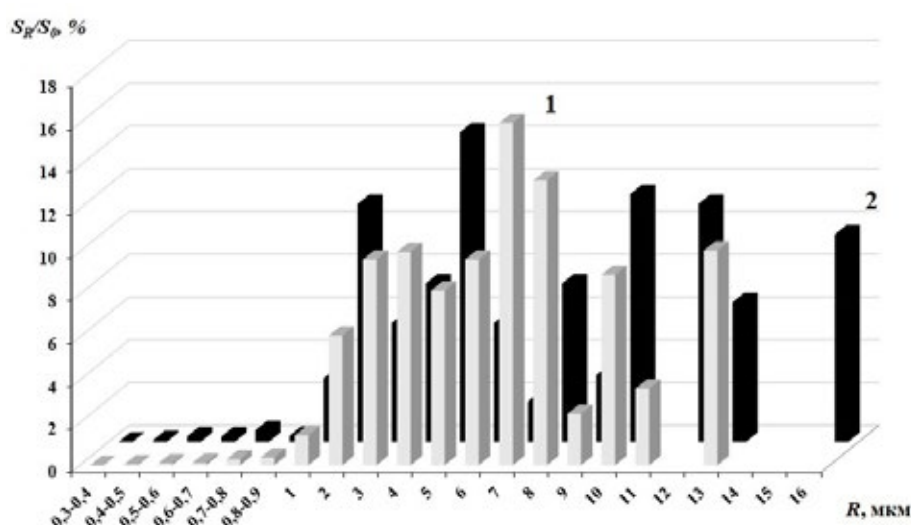


Рис. 2. Доли частиц смолы S_R разных радиусов R от общей площади ионообменной фазы S_0 на поверхности мембраны МК-40 с размером частиц ионообменной смолы < 20 мкм (1) и 56-71 мкм (2)

кропор по радиусам на поверхности экспериментальных образцов мембраны МК-40 в набухом состоянии представлены на рис. 3. Для мембраны с заданным размером частиц смолы 56–71 мкм установлен более широкий интервал варьирования размеров пор, который для набухших образцов составляет 0.5–8 мкм. При этом доля макропор в диапазоне $1 < r < 5$ мкм и более 7 мкм составляет 80 и 19 %, соответственно. Для мембраны МК-40 с минимальным размером частиц смолы максимальная величина доли макропор (97 %) соответствует размерам в диапазоне $1 < r < 5$ мкм, макропоры с $r > 5$ мкм отсутствуют.

Полученные физико-химические характеристики объектов исследования представлены в табл. 1. С увеличением размеров частиц ионообменной смолы полная обменная емкость не изменяется, а влагосодержание, плотность и толщина уменьшаются на 12, 6 и 15 % соответственно. Изменение основных физико-химических свойств исследуемых мембран с ростом размеров частиц ионообменной смолы соответствует изменению структурных характеристик их поверхности. Влагосодержание (W) и толщина (l) мембран падают с уменьшением их поверхностной макропористости при увеличении размеров

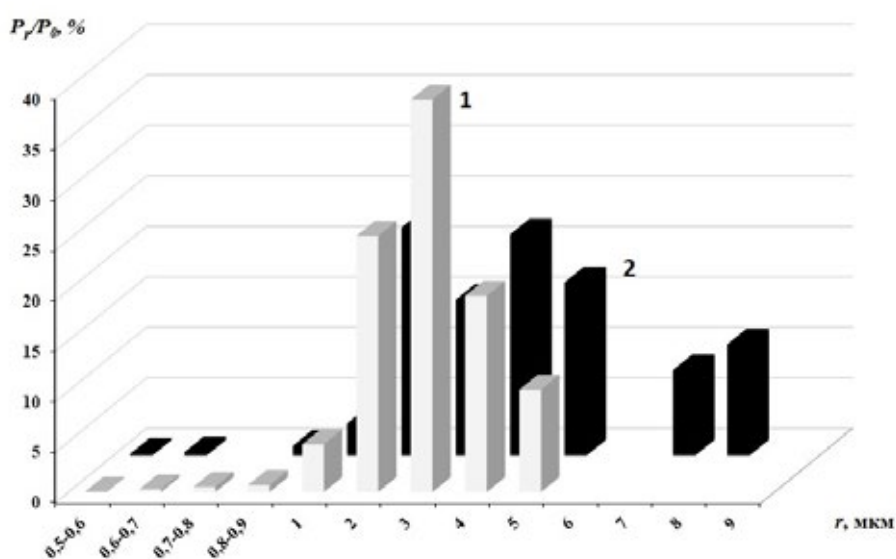


Рис. 3. Доли макропор P_r разного радиуса r от их общей площади P_0 на поверхности мембраны МК-40 с размером частиц ионообменной смолы < 20 мкм (1) и 56-71 мкм (2)

частиц ионообменника. Однако, при этом установлено несогласованное уменьшение плотности мембран на 6 %. Обычно изменение плотности и пористости материалов имеет антибатный характер. Обменная емкость (Q) мембран практически не зависит от размера частиц ионообменной смолы из-за одинакового ее содержания по массе в расчете на сухой образец.

Ранее [5] при исследовании сульфокатионообменных мембран Ralex ("MEGA" a.s., Чехия) нами был установлен факт увеличения доли и размеров пор на поверхности при увеличении размера частиц ионообменной смолы в помоле. В случае исследованных экспериментальных мембран МК-40 с ростом заданного размера частиц смолы макропористость падает, а размер макропор увеличивается.

4. Заключение

Изучено влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности гетерогенной мембраны МК-40. Изменение основных физико-химических свойств исследуемых мембран с ростом размеров частиц ионообменной смолы соответствует изменению структурных характеристик их поверхности.

Однако, сравнительный анализ экспериментальных результатов требует объяснения следующих установленных фактов: 1. уменьшение средневзвешенного радиуса участков ионообменника на поверхности мембран с увеличением заданных при производстве размеров частиц ионообменной смолы; 2. наличие мелких с радиусом $R < 10$ мкм и отсутствие крупных ($R > 20$ мкм) ионообменников в образцах мембран с размером частиц смолы 56–71 мкм; 3. симбатный характер изменения поверхностной макропористости и плотности мембран при увеличении размеров частиц ионообменника. Для более глубокого понимания и объяснения выявленных изменений морфологии поверхности и физико-химических свойств мембран необходимы дальнейшие исследования структуры их внутренней фазы.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных от-

ношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52: 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>
2. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yarovslavtsev A. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21: 5517. <https://doi.org/10.3390/ijms21155517>
3. Solonchenko K., Kirichenko A., Kirichenko K. Stability of ion exchange membranes in electrodialysis. *Membranes*. 2023;13: 52. <https://doi.org/10.3390/membranes13010052>
4. Butylskii D. Y., Troitskiy V. A., Ponomar M. A., Moroz I. A., Sabbatovskiy K. G., Sharafan M. V. Efficient anion-exchange membranes with anti-scaling properties obtained by surface modification of commercial membranes using a polyquaternium-22. *Membranes*. 2022;12: 1065. <https://doi.org/10.3390/membranes12111065>
5. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., Zabolotsky V. I., Novak L. A study of ralex membrane morphology by SEM. *Membranes*. 2019;9: 169. <https://doi.org/10.3390/membranes9120169>
6. Rubinstein I., Staude E., Kedem O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane. *Desalination*. 1988;69: 101–114. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(88\)80013-4](https://doi.org/10.1016/0011-9164(88)80013-4)
7. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртепов М. Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017;53(10): 1266–1289. <https://doi.org/10.7868/S0424857017100061>
8. Akberova E. M., Vasil'eva V. I. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection. *Electrochemistry Communications*. 2020;111: 106659. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>
9. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Дворкина Г. А., Шельдешов Н. В. *Физико-химические свойства ионообменных материалов*. Краснодар: Изд-во Кубанского государственного университета; 1999. 82 с.
10. Рид С. Дж. Б. *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера; 2008. 232 с.
11. Сирота Е. А., Кранина Н. А., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Селеменев В. Ф. Разработка и экс-

периментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран по данным растровой электронной микроскопии. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011;2: 53-59. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17111009>

Информация об авторах

Добрыдень Светлана Викторовна, магистрант 2 г/о кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-5393-2756>

dobryden_00@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>

elmara_09@inbox.ru

Мамонов Данила Романович, студент 4-го курса химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

mamonov_danila02@mail.ru

Беспалова Яна Романовна, студент 3-го курса химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-4002-0411>

bespalova@chem.vsu.ru

Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>

viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена после рецензирования 11.12.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.