



УДК 544.722.132

Физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных ионообменных мембран после температурной модификации

Акберова Э.М.¹, Колганов В.И.², Коротков Д.В.¹, Бабичев С.В.¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж²ПАО «Пигмент», Тамбов

Поступила в редакцию 30.03.2016 г.

Установлено, что изменения физико-химических характеристик гетерогенных ионообменных мембран в результате длительного воздействия повышенных температур вызваны изменениями их микроструктуры вследствие частичной деструкции ионопроводящих и инертных полимеров. Методом РЭМ показано, что при термообработке происходит увеличение макропористости и доли проводящей фазы на поверхности мембран. Выявленные изменения микроструктуры объясняют причины увеличения влагосодержания мембран на фоне частичной потери ими обменной емкости. Сравнительным анализом физико-химических и структурных свойств сильноосновных мембран после температурного модифицирования установлено, что понижение полной обменной емкости и относительный вклад реакции деградации в потери емкости по сильноосновным группам падают с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы и увеличением влагоемкости мембран.

Ключевые слова: гетерогенная ионообменная мембрана, температурное воздействие, морфология поверхности, физико-химические свойства

Physicochemical properties and surface morphology of heterogeneous ion-exchange membranes after temperature modification

Akberova E.M.¹, Kolganov V.I.², Babichev S.V.¹, Korotkov D.V.¹¹FSBEI HE «Voronezh State University», Voronezh²PJSC «Pigment», Tambov

Changes in physicochemical properties of heterogeneous ion-exchange membranes as a result of prolonged exposure of elevated temperatures are caused by changes of their microstructure due to the partial destruction of the ion-conductive and inert polymers. The most significant changes in the structure due to temperature effects on the heterogeneous ion-exchange membranes: an increase in macroporosity; increase in the share and the linear dimensions of the ion exchangers; the development of micro-relief and an increase in surface roughness factor were found by the microscopic analysis methods using the original authoring software. The revealed microstructure changes explain the reasons for increasing the water content of the membranes against the backdrop of a partial loss of their exchange capacity. By comparative analysis of physicochemical and structural properties of strongly anion-exchange membranes after temperature modification it was established that lowering of the total exchange capacity and the relative contribution of degradation reactions in loss of capacity for strongly basic groups fall with decreasing of polymer matrix crosslinking degree and increasing specific water capacity of membranes.

Keywords: heterogeneous ion-exchange membrane, temperature treatment, surface morphology, physicochemical properties

Введение

В настоящее время интенсификация электродиализных методов очистки и разделения растворов связана с необходимостью работы при повышенных температурах (высокоинтенсивный и высокотемпературный варианты электродиализа). Отрицательные стороны температурной интенсификации электромембранных процессов связаны с потенциальной термодеструкцией ионообменных материалов [1-4], а применения интенсивных токовых режимов обусловлены выделением джоулева тепла вблизи межфазных границ и значительными изменениями pH раствора [5-7].

Основные кинетические закономерности изменения свойств ионообменников вследствие термохимического воздействия, описанные в известных работах по термоустойчивости ионообменных смол Тулупова П.Е. и Полянского Н.Г. [8, 9], Салдадзе К.М. [10], Котовой Д.Л. [11] и др., могут быть в значительной степени применены и для ионообменных мембран на их основе. Однако процессы термической и химической деструкции ионообменных мембран имеют свои особенности. В частности, в работах Заболоцкого В.И. [12], Никоненко В.В. и Письменской Н.Д. [13], Choi J.-H. и Moon S.-H. [14], Ghalloussi R. [15] показано, что главное значение приобретают процессы деструкции поверхностного слоя мембран, поскольку химический состав и морфология поверхности во многом определяют их селективность и скорость реакции диссоциации молекул воды, протекающей по каталитическому механизму с участием ионогенных групп мембран, состав которых может существенно меняться в условиях высокоинтенсивного электродиализа. В связи с этим цель работы – оценка влияния температурного воздействия на изменение физико-химических свойств и морфологию поверхности гетерогенных ионообменных мембран.

Эксперимент

Объектами исследования были выбраны гетерогенные ионообменные мембраны: МК-40 и МА-41 (ООО «Щекиноазот» Россия), содержащие сильнокислотный катионообменник КУ-2 и сильноосновный анионообменник АВ-17 соответственно, и экспериментальный образец мембраны МА-41П на основе более слабосшитого анионообменника, чем серийно выпускаемая мембрана МА-41. Исследуемые образцы мембран вначале подвергали химическому кондиционированию последовательной обработкой растворами кислот и щелочей. Затем мембраны термостатировали при температуре 100 °С в дистиллированной воде в течение 50 ч.

Полную статическую обменную емкость мембран Q находили методом кислотно-основного титрования, влагосодержание W определяли методом воздушно-тепловой сушки [16]. Удельную влагоемкость мембран n_m рассчитывали с учетом влагосодержания, выраженного как число молей воды на одну ионогенную группу $n_m = W / (P_{H_2O} \cdot Q)$, где P_{H_2O} – масса 1 моля воды, равная 18 г/моль. Определение обменной емкости сильноосновных мембран со смешанными функциями проводили методом смещения равновесия [17]. После температурной модификации мембран потери емкости на дезаминирование принимались равными абсолютной величине разности между потерями емкости по сильноосновным группам и приращением по слабоосновным. Потери емкости сильноосновной мембраны на деградацию рассчитывали по количеству появившихся слабоосновных групп.

Характеристику морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверх-

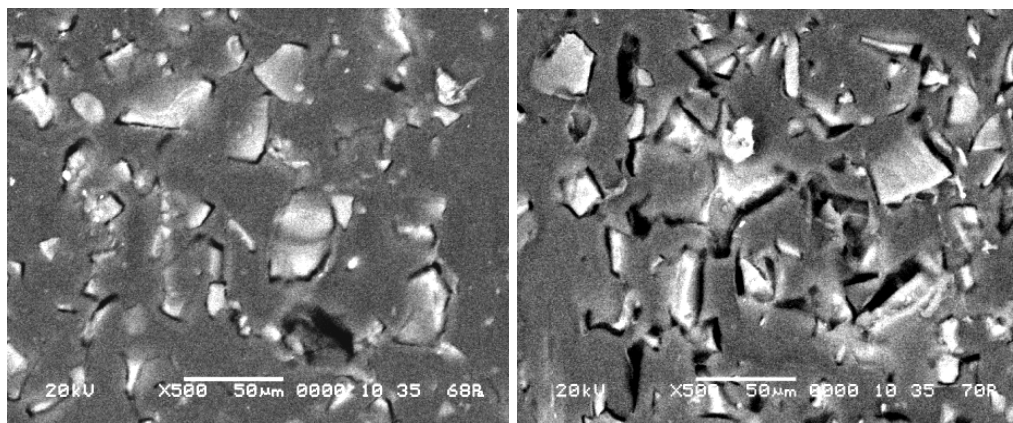
ность мембраны в набухшем состоянии [18, 19]. Количественная оценка доли ионообменного материала S и порового состава P на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [20]. Долю ионообменника определяли по формуле $S = (\sum S_i / S) \cdot 100\%$, где $\sum S_i$ – суммарная площадь ионообменных участков, S – площадь сканируемого участка. Под радиусом ионообменного участка R понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади ионообменника произвольной формы. Долю P и средневзвешенное значение радиуса пор r на поверхности мембран рассчитывали аналогичным образом.

Микрорельеф поверхности мембран исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной 90 ± 5 мкм с резонансной частотой 260–630 кГц и радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Площадь сканирования составляла 40×40 мкм. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения АСМ Solver P47 Pro Nova RC1. Проводился анализ амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности (R_y – размах высот; R_a – среднеарифметическая шероховатость) в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI В. 46.1. Для сравнения экспериментальных данных был рассчитан фактор шероховатости f_r , представляющий собой отношение истинной площади к геометрической площади поверхности.

Изменения химического состава поверхности ионообменных мембран определяли методом ИК спектроскопии на приборе Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале волновых чисел $4000\text{--}550$ см⁻¹.

Обсуждение результатов

Важную роль в электрохимическом поведении мембраны играет наличие на ее поверхности участков с проводящей (частицы ионообменника и поры около них) и непроводящей (полиэтилен) поверхностью. Из анализа электронных микрофотографий (рис. 1) после температурного воздействия установлено как изменение доли и размеров ионообменных участков, так и пористости на поверхности набухших образцов мембран. Рост доли S и линейных размеров R ионообменных участков на поверхности мембран до 20% свидетельствует о термохимической деструкции ионообменника, приводящей к уменьшению степени сшивки его полимерной матрицы. Количественной оценкой порового состава набухших образцов гетерогенных ионообменных мембран установлен рост поверхностной пористости P в 1.5–3.0 раза. После кипячения в воде увеличение средневзвешенного радиуса макропор \bar{r} на поверхности сильноосновных анионообменных мембран и сульфокатионообменной мембраны составляет 22–28 и 33%, соответственно. Увеличение общей пористости и средневзвешенного размера пор может происходить, во-первых, за счет известного эффекта «декапсулирования» частиц ионообменника в результате изменения их объема из-за нагревания; во-вторых, вследствие гидролитического окисления полиэтилена, обнаруженного для полиэтилена низкого давления в работе [21].



1 2

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сильноосновной анионообменной мембраны МА-41 в набухшем состоянии после кондиционирования (1) и нагрева в воде при 100°C в течение 50 ч (2)

Расширение пор и микротрещин, а также изменение формы и геометрии частиц ионообменника после температурного воздействия вызывают возрастание геометрической неоднородности (микрорельефа) поверхности мембран. Методом АСМ для образца мембраны МК-40 после термообработки при 100°C установлен более выраженный рельеф поверхности): размах высот R_y и средняя арифметическая шероховатость R_a возросли более чем в 2.5 раза, фактор шероховатости f_r увеличился на 7-10%, отдельные макронеоднородности рельефа имели размах высот 1-2 мкм. Средняя арифметическая шероховатость для слабосшитой анионообменной мембраны МА-41П в два раза выше, чем для сильносшитой МА-41. Согласно гистограммам распределения по высотам установлено, что для кондиционированного образца мембраны МА-41 самая высокая плотность соответствовала среднему значению шероховатости 700 нм. По сравнению с мембраной МА-41 для слабосшитой мембраны МА-41П характерна более значительная несимметричность плотности распределения значений высот (рис. 2). После температурного воздействия полученные гистограммы распределения высот на поверхности анионообменных мембран демонстрировали смещение распределения в сторону больших значений шероховатости.

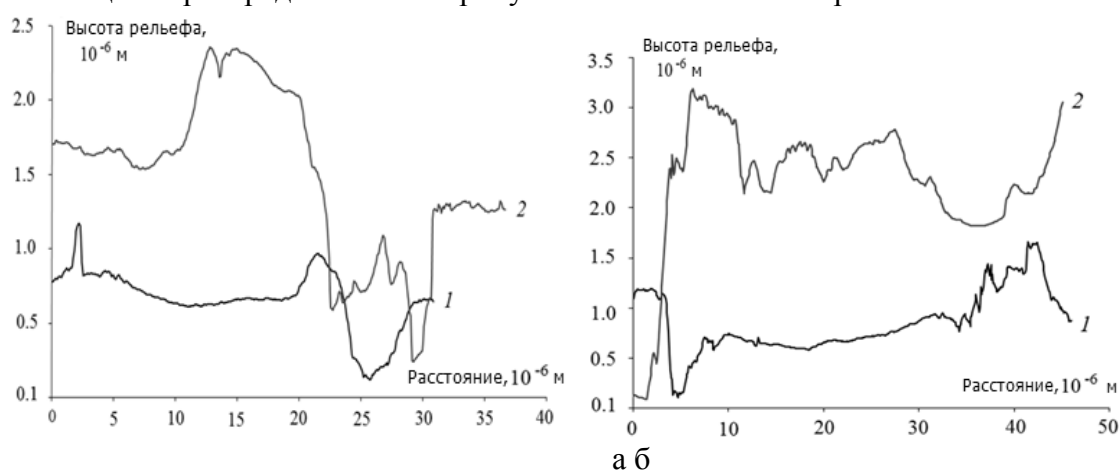


Рис. 2. Микропрофиль поверхности образцов мембран МА-41 (а) и МА-41П (б). Образцы мембран после кондиционирования (1) и воздействия температуры в воде при температуре 100°C в течение 50 ч (2)

В набухшем состоянии расширившиеся макропоры и образовавшиеся дефекты структуры заполняются водой. В результате влагосодержание мембран МК-40 после нагревания в воде увеличивается на 15% по сравнению с кондиционированным образцом, а в случае сильноосновных анионообменных мембран рост влагосодержания после кипячения составляет 22-27% (рис. 3).

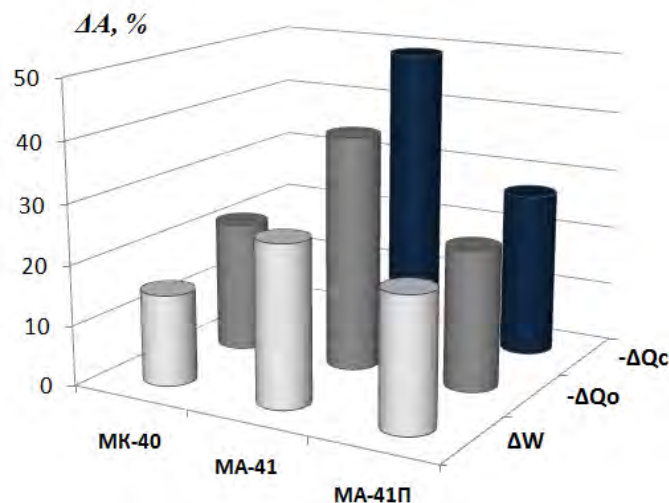


Рис. 3. Относительные изменения полной обменной емкости Q_o , емкости по сильноосновным группам Q_c и влагосодержания W гетерогенных ионообменных мембран после термообработки в воде при 100°C (50ч)

В процессе температурного воздействия выявлены изменения химического состава поверхности и объема мембран и, соответственно, изменение величин обменной емкости. Процесс термического десульфирования [8, 22] достаточно термостабильных фиксированных сульфогрупп является причиной частичных потерь обменной емкости сульфокатионообменной мембраны (рис. 3). Анализ ИК-спектров поверхности мембраны МК-40 после термообработки в воде свидетельствует об уменьшении интенсивности пиков поглощения в областях 1220-1120 и 1050-1000 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям функциональной группы $-\text{SO}_3\text{H}$.

Химический состав поверхности и объема сильноосновных анионообменных мембран изменяется не только количественно, но и качественно вследствие протекания известного процесса термогидролиза четвертичных аминогрупп [12, 19, 23, 25]. При нагревании в воде мембран происходят реакции дезаминирования с отщеплением от полимерной матрицы четвертичного амина и деградации с образованием третичных аминогрупп, которые затем могут трансформироваться во вторичные аминогруппы.

Об увеличении в сильноосновной мембране МА-41 после нагревания в воде количества третичных и вторичных аминогрупп свидетельствуют усиление интенсивностей пиков поглощения 3296 и 1635 см^{-1} на ИК-спектрах поверхности (рис. 4) и увеличение емкости мембраны по слабоосновным группам. Установленное для мембраны МА-41 увеличение емкости по слабоосновным группам подтверждается сравнительно быстрым понижением емкости по сильноосновным группам Q_c по сравнению с изменением полной обменной емкости Q_o (рис. 3).

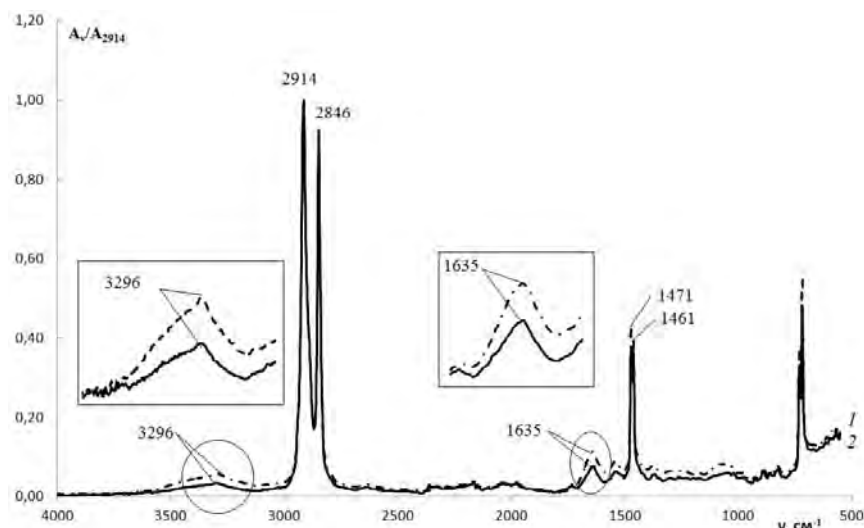


Рис. 4. ИК спектры поверхности мембраны МА-41 в сухом состоянии: кондиционированный образец (1) и образец после термического воздействия в воде при 100°C (2, штриховая линия)

Сравнительный анализ потери емкости по сильноосновным группам в процессах дезаминирования и деградации показал, что относительный вклад процесса деградации в разрушение четвертичных аминогрупп мембраны МА-41 незначительно изменяется с ростом температуры и его величина составляет $19 \pm 2\%$. Для мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника установлено уменьшение потерь полной обменной емкости (рис. 3) и вклада процесса деградации в потери емкости по сильноосновным группам в полтора раза по сравнению с более сшитой мембраной МА-41. Уменьшение степени сшивки матрицы сильноосновной мембраны приводит к возрастанию влагосодержания и усилению защитного действия гидратной оболочки активных групп с ростом удельной влагоемкости n_m от 16.5 (МА-41) до 20.4 (МА-41П) моль H_2O /моль функциональных групп. Уменьшение вклада процесса деградации при деструкции сильноосновных мембран имеет важное значение в практическом плане, так как образование каталитически активных в реакции диссоциации молекул воды слабоосновных аминогрупп вызывает снижение интенсивности электроконвекции и массопереноса в условиях высокоинтенсивного электродиализа.

Заключение

Установлено, что частичная деструкция ионопроводящих и инертных полимеров в ходе температурной модификации гетерогенных ионообменных мембран приводит к изменению их микроструктуры, определяющей физико-химические характеристики. Микроскопическими методами анализа показано, что увеличение макропористости, рост доли и линейных размеров ионообменных участков, развитие микрорельефа и увеличение фактора шероховатости поверхности – наиболее значимые изменения морфологии поверхности в результате температурного воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны. Сравнительным анализом физико-химических и структурных свойств сильноосновных анионообменных мембран после температурного модифицирования выявлено, что с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы и увеличением влагоемкости мембран понижение полной обменной емкости и относительный вклад реакции деградации в потери емкости по сильноосновным группам падают.

Микрофотографии и АСМ-изображения поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-38-00572 мол_а).

Список литературы

1. Салдадзе К.М., Климова З.В., Титова Н.А., Базикова Г.Д. Ионообменные мембраны в электродиализе. Л. 1970. С. 65-75.
2. Березина Н.П., Ивина О.П., Рубинина Д.В. Диагностика ионообменных мембран после реального электродиализа. Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та, 1990. 11 с.
3. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 2. С. 260-271.
4. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Шевцова К.А. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. № 3. С. 201-212.
5. Шапошник В.А., Васильева В.И., Решетникова Е.В. // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 7. С. 872-877.
6. Шапошник В.А., Васильева В.И., Угрюмов Р.Б., Кожевников М.С. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 5. С. 595-601.
7. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Petrunya I.P. // *Desalination*. 2006. Vol. 192. No 1-3, pp. 408-414.
8. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е. // *Успехи химии*. 1971. Т. 11. Вып. 12. С. 2250-2279.
9. Тулупов П.Е., Полянский Н.Г. // *Успехи химии*. 1973. Т. 42. Вып.9. С. 1650-1680.
10. Курцхалия Ц.С., Салдадзе К.М. Химические активные полимеры. Л. 1969. С. 208-211.
11. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М. Наука. 2002. 156 с.
12. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарфан М.В., Чермит Р.Х. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 6. С. 721-731.
13. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Пурселли Ж. и др. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 6. С. 677-697.
14. Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 265. pp. 93-100.
15. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al. // *J. of Membrane Science*. 2013. Vol. 436. pp. 68-78.
16. Березина Н.П. Электрохимия мембранных систем. Краснодар, Кубан. гос. ун-т. 2009. 137 с.
17. Полянский Н.Г., Шабуров М.А. // *Журнал аналитической химии*. 1963. Т. 18. С. 304-309.
18. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 9. С. 27-34.
19. Васильева В.И., Письменская Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А. // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 8. С.1114-1120.
20. Сирота Е.А., Крапина Н.А., Васильева В.И., Малыхин М.Д. и др. // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011. № 2. С. 53-59.
21. Henry J.L., Garton A. // *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*. 1989. Vol. 30. No 1. pp. 183-184.
22. Васильева В.И., Акберова Э.М., Шапошник В.А., Малыхин М.Д. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 8. С. 875-883.
23. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. // *J. of Membrane Science*. 1996. Vol. 112, pp. 161-170.
24. Hwang U.-S., Choi J.-H. // *Separation and Purification Technology*. 2006. Vol. 48, pp. 16-23.

References

1. Saldadze K.M., Klimova S.V., Titova N.A., Bazikova G.D., Ionoobmennyye membrany v elektrodialize. L., 1970, pp. 65-75.
2. Berezina N.P., Ivina O.P., Rubinina D.V., Krasnodar, Kuban. Gos. Univ. Publ., 1990, p. 11.

3. Vasil'eva V.I., Bityutskaya L.A., Zaichenko N.A., Grechkina M.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 2, pp. 260-271.
4. Pis'menskaya N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Shevtsova K.A., *Membrany i membrannyye tekhnologii*, 2011, Vol. 1, No 3, pp. 201-212.
5. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Reshetnikova E.V., *Russ. J. Electrochem.*, 2000, Vol. 36, No 7, pp. 773-777. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02757679>
6. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Ugryumov R.B., Kozhevnikov M.S., *Russ. J. Electrochem.*, 2006, Vol. 42, No 5, pp. 531-537. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1023193506050119>
7. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigor'chuk O.V., Petrunya I.P., *Desalination*, 2006, Vol. 192, No 1-3, pp. 408-414. DOI: Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406002669>
8. Polyanskii N.G., Tulupov P.E., *Uspekhi khimii*, 1971, Vol. 11, No 12, pp. 2250-2279.
9. Tulupov P.E., Polyanski N.G., *Uspekhi khimi.*, 1973, Vol. 42, No. 9, pp 1650-1680.
10. Kurtskhaliya Ts.S., Saldadze K.M., *Khimicheskiye aktivnyye polimery*, L., 1969, pp. 208-211.
11. Kotova D.L., Selemenov V.F. *Termicheskiy analiz ionoobmennykh materialov*, M., Nauka, 2002, 156 p.
12. Zabolotskii V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.K., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, No 6, pp. 650-659. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1023193512060158>
13. Pis'menskaya N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Pourcelli G. et al., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, No 6, pp. 610-628. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1023193512060092>
14. Choi J-H., Moon S-H., *J. of Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 265, pp. 93-100. DOI: Available at:
15. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Chaabane L., Dammak L. et al., *J. of Membrane Science*, 2013, Vol. 436, pp. 68-78. DOI: Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813001300>
16. Berezina N.P. *Elektrokhimiya membran'nykh system*, Krasnodar, Kuban. gos. un-t, 2009, 137 p.
17. Polyanskii N.G., Shaburov M.A., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 1963, Vol. 18, pp. 304-309.
18. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zhiltsova A.V., Chernykh E.I. et al., *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, Vol 7., No 5, pp. 833-840. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1027451013050194>
19. Vasil'eva V.I., Pismenskaya N.D., Akberova E.M., Nebavskaya K.A., *Russ. J. Phys. Chem.A*, 2014, Vol. 88, No 8, pp. 1293-1299. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S0036024414080317>.
20. Sirota E.A., Kranina N.A., Vasil'eva V.I., Malykhin M.D. et al., *Vestnik VGU, Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2011, No 2, pp. 53-59.
21. Henry J.L., Garton A., *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 1989, Vol. 30, No 1, pp. 183-184.
22. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Shaposhnik V.A., Malykhin M.D., *Russ. J. Electrochem.*, 2014, Vol. 50, No 8, pp. 789-797. DOI: Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134/S102319351408014X>
23. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K., *J. of Membrane Science*, 1996, Vol. 112, pp. 161-170. DOI: Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738895002928>
24. Hwang U.-S., Choi J.-H., *Separation and Purification Technology*, 2006, Vol. 48, pp. 16-23. DOI: Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002339>

Акберова Эльмара Маликовна – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Akberova Elmara M. – PhD (Chem.), leading engineer of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh. E-mail: elmara_09@inbox.ru.

Колганов Владимир Игоревич – химик
ПАО «Пигмент», Тамбов.

Коротков Дмитрий Вячеславович – студент химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Бабичев Сергей Васильевич – студент химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Kolganov Vladimir I. – the chemist of PJSC "Pigment", Tambov.

Korotkov Dmitriy V. – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.

Babichev Sergey V. – the student of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh.