



УДК 544.722.132

Структурные и физико-химические характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия

Акберова Э.М., Малыхин М.Д.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.01.2014 г.

Аннотация

Методом растровой электронной микроскопии визуализированы различия в микроструктуре поверхности набухших образцов анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после химического кондиционирования и термохимического воздействия. Проведен сравнительный анализ влияния структурных изменений мембран на их физико-химические свойства в результате температурного воздействия в водной, щелочной и кислотной средах.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, термохимическое воздействие, морфология поверхности, физико-химические свойства

Differences in the microstructure of the swollen samples surface of the anion-exchange membranes MA-40 and MA-41 after chemical conditioning and thermochemical treatment were visualized by scanning electron microscopy. The comparative analysis of the influence of membranes structural changes on their physicochemical properties due to thermal effects in water, alkaline and acidic environments was carried out.

Keywords: anion-exchange membrane, thermochemical treatment, surface morphology, physicochemical properties

Введение

Изменение эксплуатационных свойств и электрохимической активности полимерных ионообменных мембран обычно происходит под воздействием токовых режимов и температуры, а также в результате контакта их поверхности с кислотами, щелочами и органическими компонентами при электродиализе. Знания о процессах старения ионообменных мембран необходимы не только для продления срока их эксплуатации, но и для лучшего понимания процессов эволюции структуры поверхности и объема заряженных полимеров (твердых полиэлектролитов) в зависимости от природы внешнего воздействия.

Эксплуатация мембран при повышенных температурах при интенсивных токовых режимах ведет к локальным разогревам и значительным изменениям рН раствора вблизи межфазной границы [1, 2], что может оказывать существенное влияние на структуру и химический состав поверхности ионообменных мембран, во многом определяющих их селективность. Исследования поведения ионообменных мембран в агрессивных средах были проделаны в 60-х–80-х годах прошлого столетия в период становления электродиализа [3-5]. Однако новые области

применения ионообменных мембран (например, топливные элементы), а также открытие неизвестных ранее явлений, обусловленных протеканием электрического тока в мембранных системах (например, электроконвекции [6-9]), привели к возобновлению интереса к процессам деструкции полимерных материалов, являющихся компонентами ионообменных мембран [10, 11].

Целью данной работы является сравнительный анализ влияния термохимического воздействия на морфологию поверхности и физико-химические свойства гетерогенных анионообменных мембран МА-40 и МА-41.

Эксперимент

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 на основе полифункционального (смешанной основности) анионита ЭДЭ-10П и сильноосновного анионита АВ-17, соответственно. Мембраны представляют собой композиты ионообменных смол, полиэтилена низкого давления и армирующей ткани (капрон). Полимерная матрица ионообменника АВ-17 состоит из сополимера полистирола с дивинилбензолом (8 %). Фиксированные группы – четвертичные аммониевые основания. Помимо четвертичных аммониевых оснований мембрана МА-41 содержит до 25% вторичных и третичных аминогрупп. Полимерная матрица ЭДЭ-10П получена методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Фиксированными группами являются вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки.

Образцы мембран термостатировали в интервале температур от 20°C до 100°C в дистиллированной воде, а также в растворах 5.0 М гидроксида натрия или 2.5 М серной кислоты в течение 50 ч [12].

Физико-химические характеристики подвергшихся термообработке мембран сравнивали с образцами, кондиционированными по стандартным методикам [13]. Полную статическую обменную емкость мембран находили методом кислотно-основного титрования, влагосодержание определяли методом воздушно-тепловой сушки, а плотность – пикнометрическим методом по воде. Удельную влагоемкость мембраны n_m рассчитывали с учетом влагосодержания, выраженного как число молей воды на одну ионогенную группу. Относительные изменения $\Delta A\%$ физико-химических параметров A рассчитаны по формуле: $\Delta A\% = 100(A_T - A_{20^\circ})/A_{20^\circ}$, где A_{20° - значение параметра кондиционированного образца мембраны при 20°C, A_T - значение параметра образца мембраны после термического воздействия при заданной температуре.

В табл. 1 представлены значения физико-химических характеристик анионообменных мембран после их кондиционирования ($t=20^\circ\text{C}$).

Экспериментальные исследования морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6380 LV (Япония) с энергодисперсионным анализатором элементного состава и регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ в низковакуумном режиме с использованием отраженных электронов. Этот режим РЭМ не требует предварительного высушивания образца и напыления на его поверхность токопроводящего слоя, как в случае использования более широко распространенного высоковакуумного режима [14]. Набухшие образцы мембран для РЭМ-исследований представляли собой

прямоугольные пластины размером $(4 \times 5) \times 10^{-3} \text{ м}^2$, которые предварительно промокали фильтровальной бумагой.

Таблица 1. Физико-химические характеристики кондиционированных образцов гетерогенных ионообменных мембран

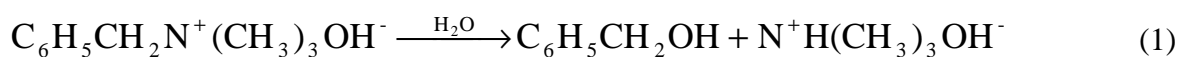
Характеристики	Мембрана	
	МА-40	МА-41
Полная обменная емкость Q , ммоль/г _{наб. мемб.}	2.71±0.09	1.18±0.06
Влагосодержание W , $\frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Gamma_{\text{наб. мемб.}}}$	0.38±0.03	0.35±0.02
Удельная влагоемкость n_m , моль H_2O /моль	7.8±0.3	16.5±0.7
Плотность d , г/см ³ наб. мемб.	1.19±0.06	1.18±0.05

Количественная оценка доли ионообменной составляющей поверхности S проводилась с помощью авторского программного комплекса [15, 16], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ их морфологии. Долю занятой ионообменником поверхности определяли по формуле $P = (\Sigma S_i / S) \cdot 100\%$, где ΣS_i – суммарная площадь поверхности ионообменника, S – площадь сканируемого участка. Под радиусом ионообменника R понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади участка ионообменника произвольной формы. При вычислении среднего радиуса использовали средневзвешенное значение, учитывающее различную долю участков ионообменника с отличающимися размерами [17]. Долю P и средневзвешенное значение радиуса \bar{r} на поверхности мембран рассчитывали аналогичным образом.

Обсуждение результатов

Для оценки термостойкости мембран использовались относительные изменения величин физико-химических параметров мембран после термохимического воздействия по сравнению с параметрами кондиционированных образцов при температуре 20°C. На рис. 1 представлены кинетические и температурные кривые изменения физико-химических характеристик отдельных образцов мембран МА-41 и МА-40 в процессе термовоздействия. Статистическая обработка результатов показала, что величина относительного стандартного отклонения измеряемых параметров находилась в интервале 0.01-0.05. В процессе длительного (50 ч) кипячения в воде, несмотря на существенное уменьшение обменной емкости исследуемых мембран, выявлено увеличение их влагосодержания.

Причиной уменьшения полной обменной емкости исследованных мембран является термохимическая деструкция ионообменного полимера. Анионообменники в большей степени, чем катионообменники, склонны к необратимым процессам при термическом гидролизе [18-21]. Сильноосновная анионообменная мембрана МА-41 при нагревании в воде подвергается реакции дезаминирования с отщеплением от полимерной матрицы третичной аминогруппы



и деструкции по реакции Гофмана с образованием третичных аммониевых оснований и метанола:

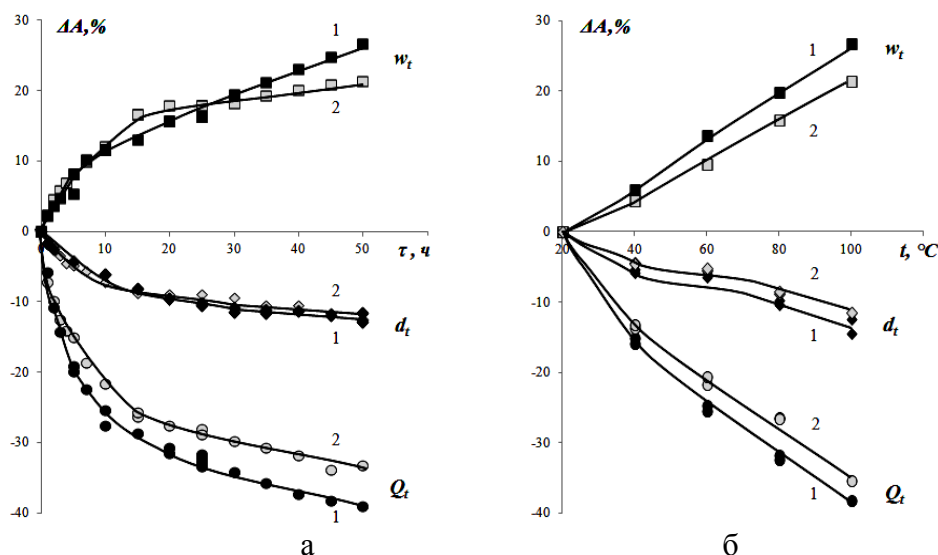


Рис. 1. Кинетические (а) и температурные (б) зависимости относительного изменения полной обменной емкости (Q), влагосодержания (W) и плотности (d) мембраны МА-41(1) и МА-40 (2) при термообработке в водной среде; температура – 100 °С (а)

Третичные основания, полученные по реакции (2), трансформируются затем во вторичные, первичные амины и отщепляются от основных цепей полимерной матрицы.

Слабоосновные анионообменники более стойки, чем сильноосновные (рис. 1), что объясняется большей устойчивостью вторичных и третичных аминогрупп по сравнению с четвертичными аминогруппами. Термодеструкция поликонденсационного полиаминного анионообменника ЭДЭ-10П, на основе которого изготовлена мембрана МА-40, происходит по тому же механизму, что и для разветвленного полиэтиленполиаминна [22]: на начальной стадии установлен разрыв связи углерод-третичный азот с миграцией подвижного метиленового водорода к месту разрыва.

Основной причиной роста влагосодержания мембран являются структурные изменения поверхности и объема, в частности, расширение порового пространства (рис.2), занимаемого равновесным электронейтральным раствором. Результаты количественной оценки порового состава на поверхности мембран МА-40 и МА-41 (табл. 2) выявили увеличение общей пористости в 2-3 раза и средневзвешенного радиуса макропор на 20-60%.

Значительное увеличение пористости обусловлено ростом размеров каверн и трещин, которые образуются в результате одновременной частичной деструкции инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани мембран – капрона [23].

Таблица 2. Микроструктура поверхности набухших образцов мембран МА-40 и МА-41 в зависимости от способа их термохимической обработки в течение 50 ч

Среда термо- обработки	МА-40				МА-41			
	$S, \%$	$\bar{R},$ МКМ	$P, \%$	$\bar{r},$ МКМ	$S, \%$	$\bar{R},$ МКМ	$P, \%$	$\bar{r},$ МКМ
до обработки	11.4±0.8	6.7±0.4	2.2±0.3	2.8±0.2	13.1±0.7	4.5±0.3	3.4±0.2	2.7±0.2
H ₂ O	14.0±0.8	7.6±0.3	6.9±0.5	4.4±0.3	15.4±0.8	5.3±0.3	7.6±0.8	3.2±0.2
NaOH	14.7±0.3	7.5±0.2	9.3±0.8	4.5±0.2	15.7±0.9	5.8±0.4	8.5±0.8	3.7±0.3
H ₂ SO ₄	16.3±0.6	7.5±0.3	10.7±0.9	4.7±0.2	16.4±0.3	5.8±0.2	12.6±0.9	3.9±0.2

S – доля ионообменника; \bar{R} – средневзвешенный радиус ионообменника; P – доля макропор; \bar{r} – средневзвешенный радиус макропор.

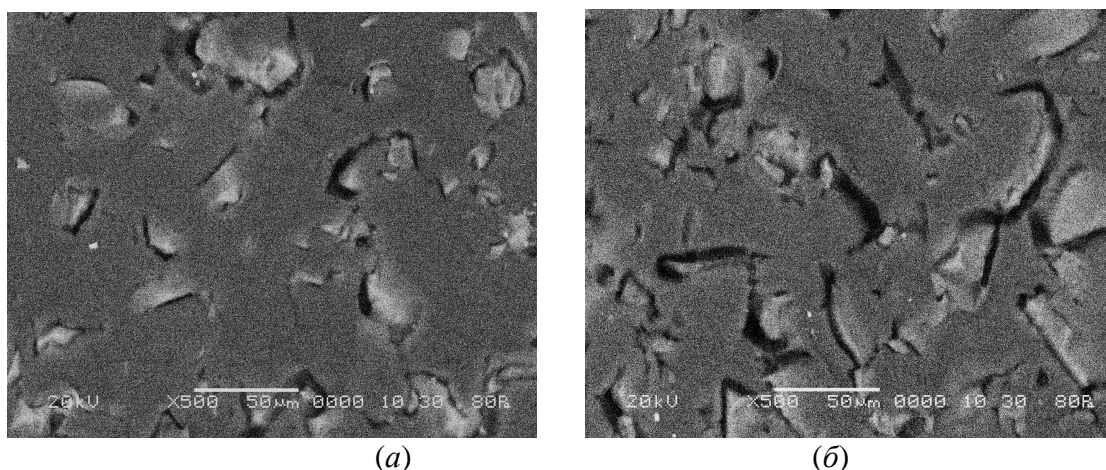


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембраны МА-40 при 500-кратном увеличении: образец после кондиционирования (а) и нагревания в воде при температуре 100 °С в течение 50 ч (б)

К тому же длительное кипячение в воде приводит к уменьшению степени сшивки полимерной матрицы ионита в мембранах. В результате полимерная матрица ионита становится менее жесткой, и набухаемость подвергнутого термохимической обработке полимера растет по сравнению с мембраной, кондиционированной при комнатной температуре. Увеличение подвижности цепей ионообменного полимера, которое экспериментально подтверждается ростом линейных размеров набухших частиц ионита (рис. 4), также является одной из причин увеличения влагосодержания после термохимической обработки мембраны. Известно, что по природе матрицы анионообменники полимеризационного типа характеризуются большей химической стойкостью по сравнению с ионообменниками поликонденсационного типа [24], однако после термического воздействия в воде мембрана МА-41 характеризовалась большими изменениями линейных размеров ионообменников по сравнению с мембраной МА-40.

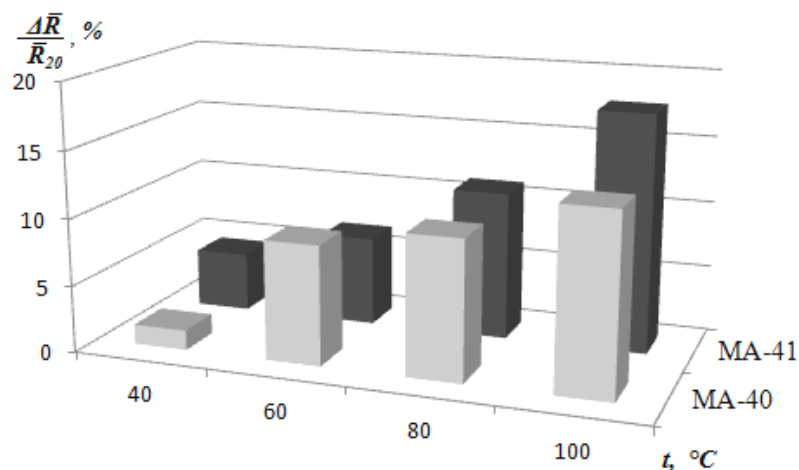


Рис. 4. Относительные изменения средневзвешенных радиусов ионообменных участков на поверхности мембран МА-40 и МА-41 в набухшем состоянии при различных температурах нагревания в воде в течение 50 ч

Кипячение мембран в кислоте и щелочи усиливают термохимическую деструкцию составляющих мембрану материалов и связанное с деструкцией увеличение доли макропор поверхности. Щелочная среда ускоряет протекание реакции Гофмана, в результате которой идет отщепление аминогрупп и уменьшение степени сшивки анионообменного полимера [4, 10, 12, 20, 25]. Кипячение образцов мембран МА-40 и МА-41 в растворе гидроксида натрия привело к снижению их обменной емкости на 27 и 40%, уменьшению плотности на 13 и 12% и росту влагосодержания на 23 и 25% соответственно.

Серная кислота является более мощным окислителем, чем вода и щелочь, поэтому термическая обработка анионообменных мембран 2.5 М раствором H_2SO_4 приводит к более интенсивной трансформации фиксированных групп и еще большему уменьшению степени сшивки полимерной матрицы ионообменных частиц. Термообработка мембран МА-40 и МА-41 в растворе серной кислоты привела к снижению их полной обменной емкости на 41 и 47% и плотности на 15 и 14% соответственно. Удельная влагоемкость n_m мембраны мембран МА-40 и МА-41 после кипячения в кислой среде увеличивается в 2.2 и 2.5 раза соответственно по сравнению с кондиционированными образцами.

Заключение

Установлена корреляция между изменениями структурных и физико-химических свойств анионообменных мембран МА-40 и МА-41 после термохимического воздействия. Методом РЭМ показано, что при термообработке увеличение влагосодержания мембран происходит вследствие частичной деструкции составляющих их полимеров. Одним из следствий деструкции является снижение в объеме и на поверхности мембран количества фиксированных групп. Заметное влияние на физико-химические свойства оказывают процессы, связанные с разрушением неполярных составляющих полимеров. Результатом деградации является образование каверн и трещин в местах контакта инертного полимера (полиэтилена) с ионообменным материалом, приводящее к уменьшению плотности и росту влагосодержания. Эффект усиливается при переходе к растворам щелочи и

становится особенно заметным при термической обработке мембран в растворах серной кислоты.

Список литературы

1. Шапошник В.А., Васильева В.И., Решетникова Е.В. Интерферометрическое исследование концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 7. С. 872-877.
2. Шапошник В.А., Васильева В.И., Угрюмов Р.Б. и др. Термоконвективная неустойчивость при электродиализе // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 5. С. 595-601.
3. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е. Термическая устойчивость катионообменных смол // *Успехи химии*. 1971. Т. 11. Вып. 12. С. 2250-2279.
4. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. М.: Химия, 1984. 232 с.
5. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
6. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. P. 2238-2251.
7. Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. V. 160. N 1-2. P. 16-39.
8. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodiagnosis by means of laser-interferometry // *Desalination*. 2006. V. 192. № 1-3. P. 408-414.
9. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С. 134-143.
10. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells // *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 377. P. 1-35.
11. Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.Н. и др. Рост скорости массопереноса через мембрану СМХ в процессе ее старения при эксплуатации в интенсивных токовых режимах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. № 3. С. 201-212.
12. Иониты. Методика определения стойкости ионообменных мембран к действию химических сред. ГОСТ 10899-75. Введ. 1977-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1978. 3с.
13. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А. и др. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. 82 с.
14. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
15. Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И. и др. Разработка и экспериментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности мембран по данным растровой электронной микроскопии // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011. № 2. С. 53-59.
16. Васильева В.И., Кранина Н.А., Малыхин М.Д. и др. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 2. С. 51-61.

17. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В. и др. РЭМ-диагностика поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после температурного воздействия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27-34.
18. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
19. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T. et al. Change of anion-exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature // Journal of Membrane Science. 1996. V. 112. P. 161-170.
20. Hwang U.-S., Choi J.H. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions // Separation and Purification Technology. 2006. V. 48. P. 16-23.
21. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В. и др. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2012. Т. 48. №6. С. 721-731.
22. Копылова В.Д., Портных Н.В., Каримова Л.В. и др. Исследование термостойкости комплексных форм ионитов // Журнал прикладной химии. 1979. Т.52. №3. С. 533-537.
23. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Зайченко Н.А. и др. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Вестник ВГУ: Серия химия, биология. 2007. № 2. С. 7-16.
24. Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю. и др. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. - Свердловск: УПИ, 1969. 149 с.
25. Kang M.-N., Choi Y.-J., Moon S.-H. Characterization of anion-exchange membranes containing pyridinium groups // Materials, interfaces, and electrochemical phenomena. 2003. V. 49. N 12. P. 3213-3220.

Акберова Эльмара Маликовна – ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж; тел.: (473)2208828

Малыхин Михаил Дмитриевич – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Akberova Elmara M. – leading engineer of the Department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: elmara_09@inbox.ru

Malykhin Mikhail D. – PhD in chemistry, senior researcher of the Department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh