

УДК 544.6

UDC 544.6

02.00.00 Химические науки

Chemical science

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЗАКРЕПЛЕНИЯ  
ПЕРФТОРСУЛЬФОПОЛИМЕРА МФ-4СК НА  
ГЕТЕРОГЕННОЙ МЕМБРАНЕ-ПОДЛОЖКЕ****DEVELOPMENT OF A METHOD FOR FIXING  
PERFTORSULFOPOLIMER MF-4SK ON A  
HETEROGENEOUS MEMBRANE-SUBSTRATE**

Мельников Станислав Сергеевич

Melnikov Stanislav Sergeevich

канд. хим. наук, ст. преп.

Cand. Chem. Sci, Senior Lecturer

РИНЦ SPIN 4198-4997

RSCI SPIN-code 4198-4997

Scopus ID 41561671700

Scopus ID 41561671700

ORCID 0000-0001-6720-1497

ORCID 0000-0001-6720-1497

[melnikov.stanislav@gmail.com](mailto:melnikov.stanislav@gmail.com)[melnikov.stanislav@gmail.com](mailto:melnikov.stanislav@gmail.com)*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия**Kuban State University, Krasnodar, Russia*

В работе приведены результаты исследования способа совмещения двух полимерных материалов – ионообменных мембран, имеющих различную химическую природу. Показан способ нанесения гомогенной плёнки МФ-4СК на поверхность гетерогенной мембраны-подложки с получением химически и механически устойчивых асимметричных биполярных мембран. Выбрана мембрана-подложка, обеспечивающая лучшие электрохимические характеристики

The article illustrates the results of the research dedicated to finding a method of combining two polymeric materials - ion-exchange membranes having different chemical nature. It shows a method of applying a homogenous film MF 4SK on the surface of the heterogeneous membrane substrate to produce a chemically and mechanically stable asymmetric bipolar membrane. We have selected membrane substrate ensuring the best electrochemical performance

Ключевые слова: ИОНООБМЕННАЯ  
МЕМБРАНА, МФ-4СК, ГЕТЕРОГЕННОСТЬ  
ПОВЕРХНОСТИ, ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Keywords: ION-EXCHANGE MEMBRANE, MF-  
4SC, SURFACE HETEROGENETY,  
VOLTAMMETRY

**Doi: 10.21515/1990-4665-125-015**

## Введение

Интерес к биполярным мембранам и процессам на их основе не ослабевает с момента их создания и по сегодняшний день. Публикации, посвящённые БПМ, затрагивают различные аспекты их функционирования – механизм диссоциации воды на биполярной границе, создание новых полимеров для формирования биполярных мембран, изучение свойств каталитических добавок, новые процессы с использованием биполярного электролиза и области его внедрения.

Как и для любого другого типа мембран, для биполярных мембран характерно присутствие коионов соли в монополярных слоях. Их присутствие приводит к загрязнению конечных продуктов (кислоты и щёлочи) ионами соли. В общем случае количество ионов, которые

попадают из соли в кислоту и из соли в щёлочь различается, т.е. наблюдается асимметрия потоков ионов соли через биполярные мембраны при электродиализе [1]. Существует принципиальная возможность управлять этим процессом путём изменения толщины монополярных слоёв мембраны [2]. Мембраны, у которых катионо- и анионообменные слои имеют различную толщину, в дальнейшем будем называть асимметричными биполярными мембранами.

В тоже время существует ряд вопросов, ответов на которые в известной литературе нет. Так, например, практически не изучены транспортные свойства асимметричных биполярных мембран, что, видимо, связано со сложностью скрепления ионполимерных плёнок разной природы. Данная работа направлена на изучения прочностных характеристик асимметричных биполярных мембран, полученных нанесением тонкого катионообменного слоя на поверхность гетерогенных анионообменных мембран.

### Экспериментальная часть

#### *Объекты исследования*

Объектами исследования были асимметричные биполярные мембраны, полученные нанесением тонкого слоя перфторуглеродного катионообменника на поверхность гетерогенных анионообменных мембран МА-41 производства ОАО «Щекиноазот», Россия [3], и Ralex АМН-Res, производства MEGA a.s., Чехия [4].

Перед исследованиями все мембраны подвергались стандартной подготовке [5]. Данная процедура предусматривает: обработку поверхности четыреххлористым углеродом для обезжиривания; выдерживание в этиловом спирте, в течение 6 часов для удаления остатков мономеров и олигомеров из ионообменной смолы; перевод в солевую форму ионогенных групп мембраны, выдерживание мембраны в

избыточном объёме ( $\approx 20$  объёмов мембраны) 1 М раствора рабочего реагента в течении 24 ч; отмывку полученных мембран деионизованной водой до постоянного значения электропроводности промывной воды.

Мембраны, подготовленные указанным способом, уравнивались с рабочим раствором, в котором хранились до проведения исследования.

#### *Совмещение катионообменного и анионообменного слоёв*

Для закрепления плёнки политетрафторэтилена на поверхности гетерогенной мембраны, содержащей полиэтилен, в настоящей работе был разработан способ повышения прочности сцепления этих двух слоёв. Особенностью способа является то, что поверхностный слой полиэтилена мембраны-подложки обрабатывается химическим агентом, который вызывает набухание полиэтилена и расширение его цепей. После чего поверхность мембраны обрабатывается модифицирующим раствором, содержащим Nafion/МФ-4СК. При этом происходит переплетение гидрофобных цепей полиэтилена с гидрофобной частью матрицы сульфированного политетрафторэтилена с образованием нового промежуточного слоя, который, за счёт наличия гидрофобной части, имеет высокую адгезию с гидрофобной частью МФ-4СК, а полярной частью к мембране-подложке.

Для осуществления указанного способа необходимо применять растворитель, способный вызвать набухание полиэтилена. Такие растворители известны [6], однако большинство из них легко испаряющиеся токсичные жидкости (например, циклогексан ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ), толуол ( $80^{\circ}\text{C}$ ), ксилол ( $70^{\circ}\text{C}$ ), четырёххлористый углерод ( $80^{\circ}\text{C}$ )), причём обработка требует их применения при повышенной температуре. Наиболее доступным из представленных является уксусная кислота, которая не требует высоких температур ( $30^{\circ}\text{C}$ ).

Таким образом, метод совмещения гомогенного катионообменного слоя на основе политетрафторэтилена и гетерогенной мембраны-

подложки, содержащей полиэтилен, выглядит следующим образом: перед нанесением плёнки сульфированного политетрафторэтилена поверхностный слой полиэтилена гетерогенной мембраны предварительно обрабатывается уксусной кислотой, после чего на поверхность мембраны наносится раствор катионообменника, также содержащий уксусную кислоту.

*Измерение прочности сцепления катионообменного и анионообменного слоёв ассиметричной биполярной мембраны*

Как показали предварительные эксперименты, усилие, необходимое для отрыва катионообменной плёнки от поверхности мембраны-подложки может достигать нескольких килограмм-сил. При этом невозможно его прямое измерение с большой точностью. Поэтому автором была разработана установка и методика определения силы сцепления, основанная на правиле рычага (рис. 1).

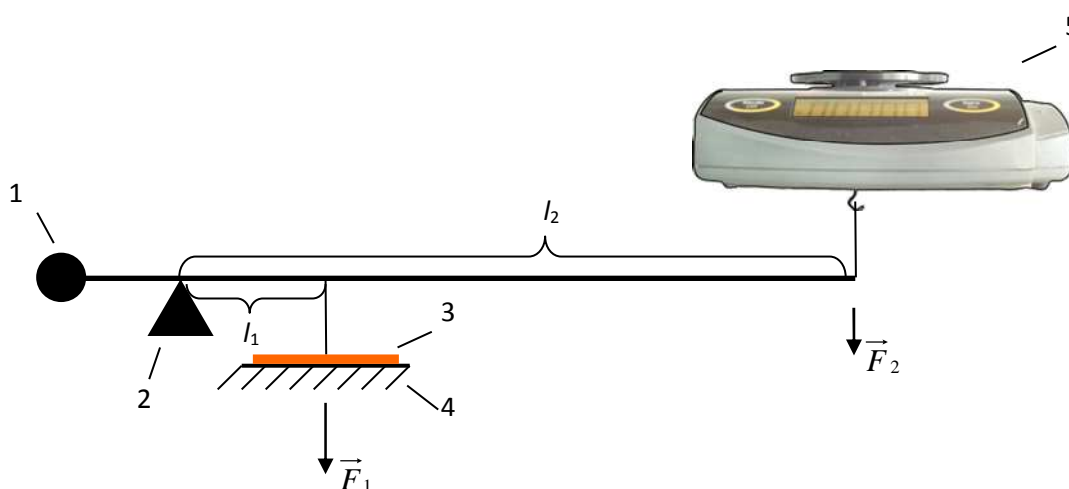


Рисунок 1 — Установка для определения силы сцепления катионообменного слоя с мембраной-подложкой. 1 – подвижный противовес для приведения системы в состояние равновесия, 2 – крепление рычага, 3 – образец исследуемой мембраны, 4 – подвижное крепление, 5 – электронные весы,  $l_1$  и  $l_2$  – малое и большое плечи рычага,  $\vec{F}_1$  и  $\vec{F}_2$  – силы, воздействующие на мембрану и пружину весов соответственно

Момент и сила разрыва фиксировались при помощи видеокамеры. В общем виде первичные данные представлены на графике (рис. 2).

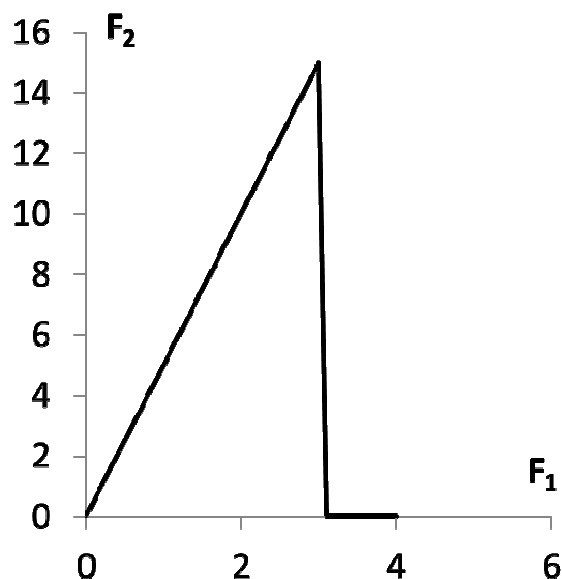


Рисунок 2 — Зависимость силы фиксируемой на весах ( $\vec{F}_2$ ), от усилия, приложенного к подвижному основанию ( $\vec{F}_1$ )

В момент, когда сила  $\vec{F}_2$  проходит точку максимума, происходит отрыв катионообменной плёнки от мембраны подложки. Далее, используя уравнение (1), находилась сила сцепления катионообменного и анионообменного слоёв.

$$F = \frac{l_1 \vec{F}_2}{l_2 S} \quad (1)$$

где  $S$  – площадь исследуемого образца,  $m^2$ .

Для каждого образца измерения проводились 5-7 раз, для получения воспроизводимых данных, после чего рассчитывалось среднее значение. Погрешность метода составляет 8-10 %.

*Измерение общих вольтамперных характеристик*

Использовался динамический метод измерения вольтамперных характеристик. Исследуемые мембраны предварительно выдерживались в течение 30-40 минут в электрохимической ячейке при включенном насосе и без тока. После чего на ячейку с помощью виртуального измерителя-анализатора подавался линейно возрастающий и убывающий ток, и регистрировалась вольтамперная характеристика. Скорость изменения тока составляла  $2 \times 10^{-5}$  А/с, при этом на полученных вольтамперных кривых наблюдалась наименьшая петля гистерезиса. Электрохимическая ячейка и подаваемые в нее перистальтическим насосом растворы представлены на рисунке 3.

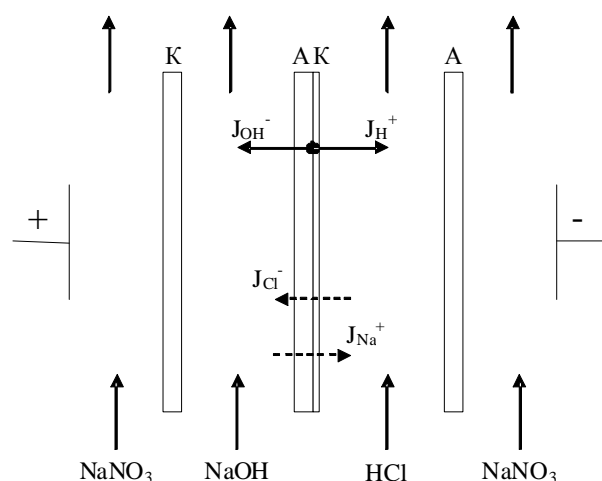


Рисунок 3 — Схема экспериментальной ячейки и потоков ионов через исследуемую мембрану. К – катионообменная мембрана МК-40; А – анионообменная мембрана МА-41; АК – исследуемая асимметричная биполярная мембрана

Измерение разности потенциалов на исследуемой мембране производилось с помощью капилляров Луггина-Габбера, соединённых со стандартными хлорсеребряными электродами.

#### Результаты и обсуждение

Как видно из микрофотографий (рис. 4), толщина промежуточного слоя очень мала (меньше 0,1 мкм).

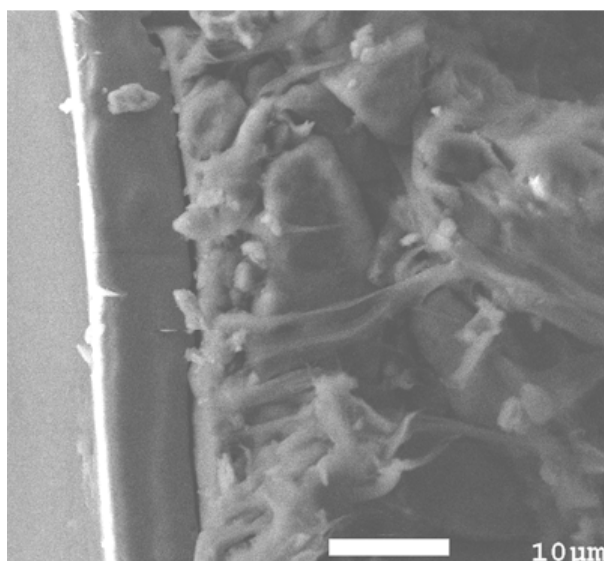


Рисунок 4 — Микрофотография среза асимметричной биполярной мембраны (БМ-А)

Наличие промежуточного слоя косвенно подтверждается увеличением силы сцепления между катионообменным и анионообменным слоями асимметричной биполярной мембраны по сравнению с мембраной, полученной без использования уксусной кислоты (рис. 5). Если содержание уксусной кислоты равно нулю, прочность сцепления достаточно низкая ( $23,4 \pm 8,9$  кН/м<sup>2</sup>). При добавлении в раствор полимера «ледяной» уксусной кислоты прочность сцепления катионообменного и анионообменного слоёв возрастает до  $92,7 \pm 15,4$  кН/м<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении доли уксусной кислоты прочность растёт, вплоть до объёмной доли кислоты в 50 %. При этом прочность сцепления становится равной  $191,1 \pm 22,2$  кН/м<sup>2</sup>, что в 8 раз выше, чем в случае, когда на поверхность мембраны-подложки наносится один полимер. При дальнейшем увеличении объёмной доли уксусной кислоты (сверх 50 %), прочность сцепления остаётся на том же уровне.

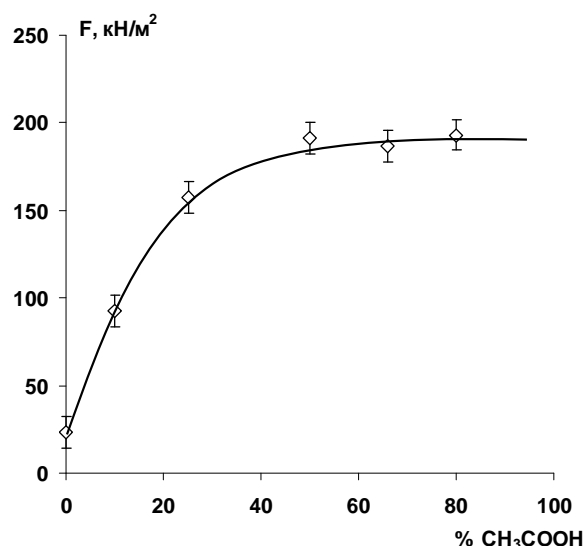


Рисунок 5 — Зависимость усилия необходимого для отрыва плёнки МФ-4СК от поверхности мембраны-подложки от объёмной доли уксусной кислоты в смеси жидкая МФ-4СК / уксусная кислота

На рисунке 6 проводится сравнение вольт-амперных характеристик асимметричных биполярных мембран, полученных на мембранах-подложках МА-41 и Ralex АМН-Pes. Как видно из рисунка, обе мембраны, не содержащие катализатор, характеризуются достаточно высоким рабочим напряжением уже при низких плотностях тока (рис. 6 а). При этом мембрана на основе МА-41 демонстрирует как большую разность потенциалов, так и величину предельного тока, по сравнению с мембраной на основе Ralex АМН-Pes. Причём эта особенность сохраняется и при введении ионполимерного катализатора в катионообменный слой мембраны (рис. 6 б).



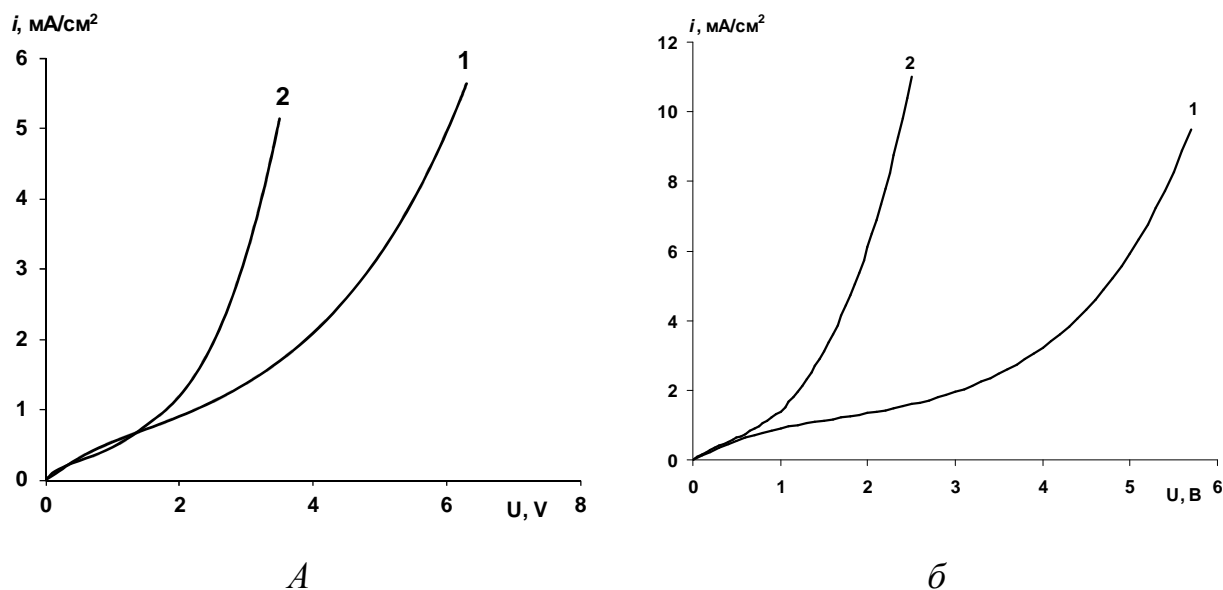


Рисунок 6 — Общие вольт-амперные характеристики асимметричных биполярных мембран без (а) и с каталитической добавкой (б), полученные в растворе 0,01 М NaCl, на основе гетерогенных анионообменных мембран: 1 – МА-41, 2 – Ralex АМН-Pes

Объяснить наблюдаемый эффект можно с двух позиций. Во-первых, технология получения анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМН-Pes несколько различна. Так, для получения мембраны МА-41 используется метод горячего прессования, в то время как мембраны Ralex АМН-Pes получают вальцеванием гомогенизированной смеси измельчённого ионита с полиэтиленом. Известно, что при термической обработке сильноосновные четвертичные аммониевые основания могут превращаться в слабоосновные третичные и вторичные аминогруппы, последние, в свою очередь, обладают каталитической активностью в реакции диссоциации воды. Двойная термообработка анионита при получении мембраны Ralex АМН-Pes может приводить к тому, что на её поверхности содержание третичных и вторичных аминогрупп выше по сравнению с мембраной МА-41, что и приводит к меньшей разности потенциалов, получаемой асимметричной биполярной мембраной.

Другим фактором, влияющим на рабочее напряжение на мембране, является доля активной поверхности, т.е. поверхности, занятой гранулами

ионита. Н.Я. Пивоваров в своей работе [7] показал существенное влияние площади гетерогенного биполярного контакта на вольт-амперные характеристики БПМ. Учитывая, что нанесённая на мембрану-подложку плёнка МФ-4СК является гомогенной, то более эффективной в реакции диссоциации воды будет та мембрана, у которой больше активная поверхность. Из анализа электронных микрофотографий (рис. 7 *а, б*) доля активной поверхности мембраны Ralex АМН-Pes, выше, чем у мембраны МА-41. Рассчитанная по методике, описанной в [8], доля активной поверхности для мембраны МА-41 составляет 15-20 %, а для мембраны Ralex АМН-Pes – 35-40 %.

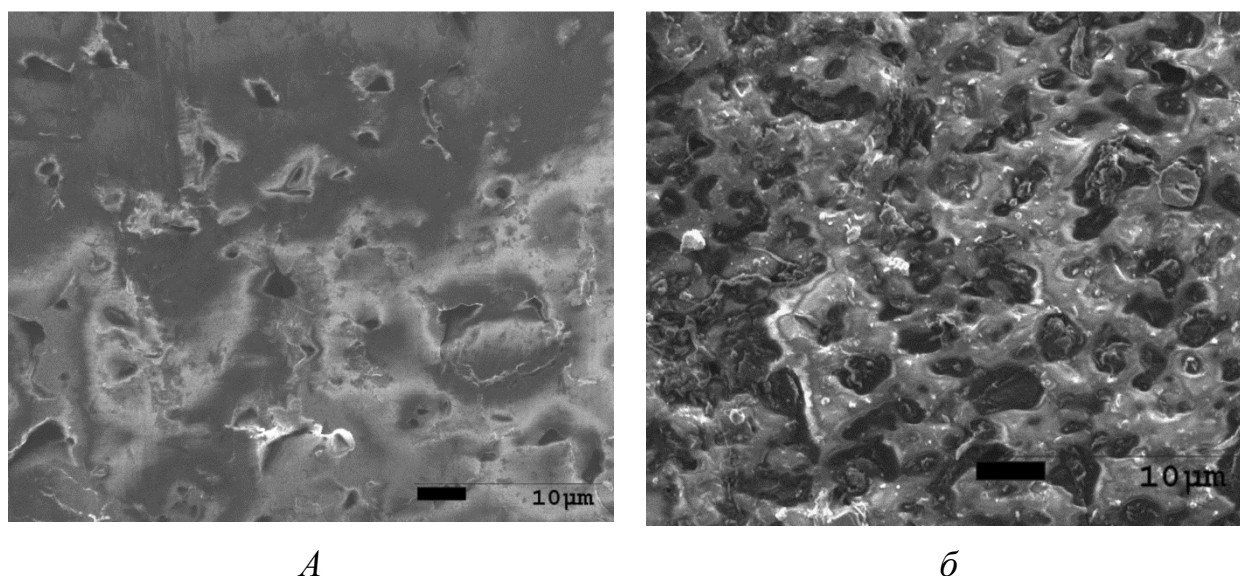


Рисунок 7 — Микрофотографии поверхности гетерогенных анионообменных мембран: *а* – МА-41, *б* – Ralex АМН-Pes. Обе мембраны предварительно подвергались стандартной процедуре кондиционирования. Увеличение 500

Таким образом, с точки зрения рабочего напряжения диссоциации воды на асимметричной биполярной мембране, предпочтительнее выглядит мембрана Ralex АМН-Pes. Поэтому для дальнейшего систематического изучения электрохимических характеристик асимметричные биполярные мембраны получали на мембране-подложке Ralex АМН-Pes.

## Заключение

Установлен оптимальный состав раствора из которого происходит нанесение тонкой плёнки катионообменника на поверхность гетерогенной анионообменной мембраны. Для получения химически и механически устойчивых асимметричных биполярных мембран целесообразно применять состав модифицирующего раствора полимера сульфированного тетрафторэтилена в диметилформамиде, содержащий уксусную кислоту с объёмной долей 50 %. Дальнейшее увеличение содержания кислоты не даёт выигрыша в прочности сцепления, но при этом увеличивает затраты раствора необходимые для получения плёнки заданной толщины.

С точки зрения рабочего напряжения предпочтительнее выглядит асимметричная биполярная мембрана полученная на подложке Ralex АМН. Меньшее падение напряжения по видимому связано с большей долей активной поверхности, т.е. поверхности занятой частицами ионита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации, проект № СП-1545.2016.1.*

## Список литературы:

1. Wilhelm F. G., Pünt I., vander Vegt N. F. A., Wessling M., Strathmann H. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion flux in acid-base electrodialysis // J. Membr. Sci. 2001. Vol. 182. P. 13–28.
2. Wilhelm F. G. Bipolar membrane electrodialysis: Ph. D. thesis. – Twente: University of Twente, 2001. – 235 p.
3. Гетерогенные ионообменные мембраны [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://n-azot.ru/download/product/product\\_165.pdf](http://n-azot.ru/download/product/product_165.pdf)
4. Гетерогенные ионообменные мембраны RALEX [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mega.cz/geterogennye-ionoobmennye-membrany-ralex.html>
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
6. Растворитель полиэтилена [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.poliiolefins.ru/stat/info/1532-rastvoritel-poliyetilena.html>
7. Пивоваров Н. Я., Голиков А. П., Гребень В. П. Влияние гетерогенности биполярных мембран на их вольт-амперные характеристики // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 582–589.

8. Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 260-271.

#### References:

1. Wilhelm F. G., Pünt I., vander Vegt N. F. A., Wessling M., Strathmann H. Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion flux in acid-base electrodialysis // J. Membr. Sci. 2001. Vol. 182. P. 13–28.

2. Wilhelm F. G. Bipolar membrane electrodialysis: Ph. D. thesis. – Twente: University of Twente, 2001. – 235 p.

3. Geterogennye ionoobmennye membrany [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: [http://n-azot.ru/download/product/product\\_165.pdf](http://n-azot.ru/download/product/product_165.pdf)

4. Geterogennye ionoobmennye membrany RALEX [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.mega.cz/geterogennye-ionoobmennye-membrany-ralex.html>

5. Poljanskij N.G., Gorbunov G.V., Poljanskaja N.L. Metody issledovanija ionitov. M.: Himija, 1976. 208 s.

6. Rastvoritel' polijetilena [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.poliiolefins.ru/stat/info/1532-rastvoritel-polijetilena.html>

7. Pivovarov N. Ja., Golikov A. P., Greben' V. P. Vlijanie geterogennosti bipoljarnyh membran na ih vol't-ampernye harakteristiki // Jeletrohimija. 1997. T. 33. № 5. S. 582–589.

8. Vasil'eva V. I., Bitjuckaja L. A., Zajchenko N. A., Grechkina M. V., Botova T. S., Agapov B. L. Mikroskopicheskiy analiz morfologii poverhnosti ionoobmennyh membran // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 260-271.