

**УДК 678.02:66.095.3; 678.01:53**

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН «ПОЛИКОН» ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

*Кардаш М.М., Александров Г.В., Вольфович Ю.М.*

*Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического  
университета, Энгельс, Россия  
E-mail: kardash@techn.sstu.ru*

Описаны основные преимущества метода поликонденсационного наполнения для получения мембран, предложен способ его усовершенствования путем использования в качестве армирующей системы ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон, представлены основные свойства ткани, приведены результаты ее влияния на свойства композиционных гетерогенных мембран «Поликон К».  
**Ключевые слова:** поликонденсационное наполнение, гетерогенная мембрана, электродиализ.

Во многих отраслях промышленности мембранные технологии доказали своё преимущество по сравнению с традиционными технологиями очистки, разделения, обессоливания и концентрирования жидких и газовых смесей. Расширение областей применения и усовершенствование традиционных мембранных технологий обуславливают повышение требований к мембранам, в том числе, к их компонентам. В связи с чем задача обоснованного поиска оптимальных способов изготовления материалов мембранного назначения и эффективных волокнистых систем приобретает первостепенное значение.

В ряду традиционных мембранных технологий особое место занимает безреагентный и ресурсосберегающий метод электродиализа, позволяющий разделять смеси веществ, очищать воду вплоть до получения сверхчистой, проводить концентрирование и обезвреживание жидких сред [1]. Использование электродиализа для получения пресной питьевой воды с общим солесодержанием 0,5–0,8 г/л из солоноватых вод с общим солесодержанием 3–10 г/л является достаточно традиционным приложением [2]. Известно, что в этой области концентраций экономически более выгодно применение электродиализа, чем обратного осмоса, который становится более эффективным при солесодержании исходной воды > 10 г/л.

Промышленные отечественные и зарубежные гетерогенные катионообменные мембраны, используемые в качестве полупроницаемых перегородок электродиализных аппаратов, имеют схожую структуру и состав, в который входит активный компонент - ионообменная смола; неактивные - инертный наполнитель и армирующая ткань (табл. 1).

Таблица 1

## Состав гетерогенных катионообменных мембран

Мембрана	Производитель	Активный компонент/ функциональная группа	Неактивные компоненты	
			Инертный наполнитель	Армирующая ткань
CR 61-СМР	«GE Power and Water» (США)	Полистирол/ SO <sub>3</sub> H	-	Полиэфир
МК-40	ОАО «Щекиноазот»	Полистирол/ SO <sub>3</sub> H	Полиэтилен	Полиамид
СМ-РР	«MEGA corp» (Чехия)	Полистирол/ SO <sub>3</sub> H	Полиэтилен	Полипропилен
СМН-РЕS				Полиэфир
CF-Ех				-

Большинство гетерогенных волокнистых мембран получают в различных фирмах, используя сложные многостадийные процессы. Так в электродиализе широко используются промышленные гетерогенные катионообменные МК-40 и анионообменные МА-40 мембраны, представляющие собой смесь: мелкодисперсных частиц катионита КУ-2 или анионита ЭД-10П и полиэтилена низкого давления, помещенных между двумя слоями армирующей ткани (лавсан, капрон). Сформированный таким образом пресс-пакет подвергается прессованию в течение длительного времени при повышенных температурах и давлениях. Значительное количество инертного наполнителя (до 40%), необходимого для создания псевдомонolithicности, в гетерогенных мембранах ухудшает их физико-химические и электротранспортные свойства, а его миграция в предповерхностные и поверхностные слои затрудняет эксплуатацию мембран, вызывает необходимость дополнительной механической обработки поверхности мембран при подготовке их к работе. Отсутствие химического взаимодействия между отдельными компонентами в системе приводит к расслоению изделия при внешних изгибающих механических воздействиях.

Новым и перспективным классом ионообменных материалов являются полимерные композиционные волокнистые мембраны «Поликон», разработанные на кафедре химической технологии Энгельсского технологического института Саратовского государственного технического университета. Их получают методом поликонденсационного наполнения, когда синтез и отверждение ионообменной матрицы происходит на поверхности и в структуре волокнистой основы. Сочетание различных видов волокнистых наполнителей и ионообменных матриц позволяет получать материалы с широким диапазоном свойств. Ионообменную смолу синтезируют в фазе волокнистого наполнителя при нанесении на него раствора мономеров, а затем проводят прессование при различном давлении, что позволяет снизить энерго- и трудоемкость производства. Использование в качестве волокнистых наполнителей химических волокон различной природы: полиакрилонитрильных, вискозных, полиэфирных и углеродных, дает возможность

изменения свойств мембран в широком диапазоне. Они имеют пространственную трёхмерную структуру, обладающую высокой гидролитической устойчивостью.

Показано, что процессы сорбции на материалах «Поликон» проходят с высокой скоростью, что объясняется высокоразвитой поверхностью и высокой пористостью. Данная особенность позволяет уменьшить сопротивление фильтрующего слоя, повысить стабильность очистки, упростить конструкции фильтров, снизить энергоёмкость и водопотребление [3–5].

Как показали многочисленные исследования, эффективность метода поликонденсационного наполнения по сравнению с традиционной технологией изготовления отечественных мембран, заключающаяся в сокращении стадийности процесса получения мембран с более высокими эксплуатационными показателями, не вызывает сомнения. Работа над совершенствованием данного метода является в настоящее время весьма актуальной задачей.

Проведенные ранее исследования показали, что наличие в мембране армирующего материала в значительной степени влияет как на физико-механические, так и на электрохимические свойства, структурные характеристики, главным образом, на формирование транспортных каналов. Например, величина максимального влагосодержания для мембран МФ-4СК после армирования уменьшается на 33%, что приводит к снижению транспортных характеристик мембран. Введение в мембрану непроводящей армирующей ткани и экранирование части её проводящей поверхности приводит к значительному уменьшению электропроводности [5, 6].

Ткани, перспективные с точки зрения применения в качестве армирующих систем, проходят комплекс исследований технологического характера: механические испытания, определение физико-химических свойств, отработку технологии производства мембран на их основе. Стремление добиться более равномерного распределения зарядов и лучших электрохимических свойств привело к созданию катионообменных мембран «Поликон К», для которых в качестве армирующей системы служила ткань на основе новолачных фенолформальдегидных (НФФ) волокон. Материал обладает необходимой и достаточной термоустойчивостью (практические температурные пределы продолжительного использования до 150 °С на воздухе и от 200 до 250 °С в отсутствие кислорода), а также устойчивостью к действию агрессивных сред (табл. 2).

Наряду с вышеуказанными особенностями практический интерес представляет основная структурная особенность волокнообразующего полимера: наличие вакантных параположений ароматических колец (рис. 1) [7].

Изучение возможности и эффективности сульфирования новолачных фенолформальдегидных волокон ткани методами инфракрасной спектроскопии (рис. 2) и энергодисперсионного анализа (таблица 3) позволило выявить высокую реакционную способность данных центров и достичь высоких показателей статической обменной емкости.

Таблица 2

Устойчивость НФФ волокон к действию агрессивных веществ

Химикаты	Концентрация, %	Температура, °С	Время, ч	Воздействие на ломкость				
				никакого	слабое	среднее	сильное	разрушающее
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Сильные минеральные кислоты</b>								
Хлористоводородная	20	98	1000	•				
Хлористоводородная	35	98	1000	•				
Хлористоводородная	50	60	1000	•				
Азотная	10	20	100	•				
Азотная	70	20	100					•
Серная	10	98	1000	•				
Серная	60	60	100		•			
Серная	98	150	100				•	
Фосфорная	85	135	1000	•				
Фтористая	15	50	40	•				
<b>Органические кислоты</b>								
Уксусная	100	98	100	•				
Муравьиная	91	93	100	•				
Щавелевая	10	98	100	•				
<b>Едкие щелочи</b>								
Едкий аммиак	28	20	100	•				
Гидроксид натрия	10	20	100	•				
Гидроксид натрия	40	20	100		•			

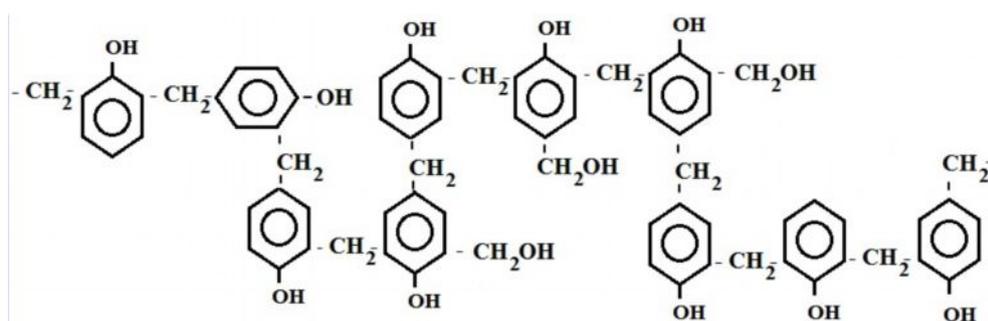


Рис. 1. Химическое строение НФФ волокна

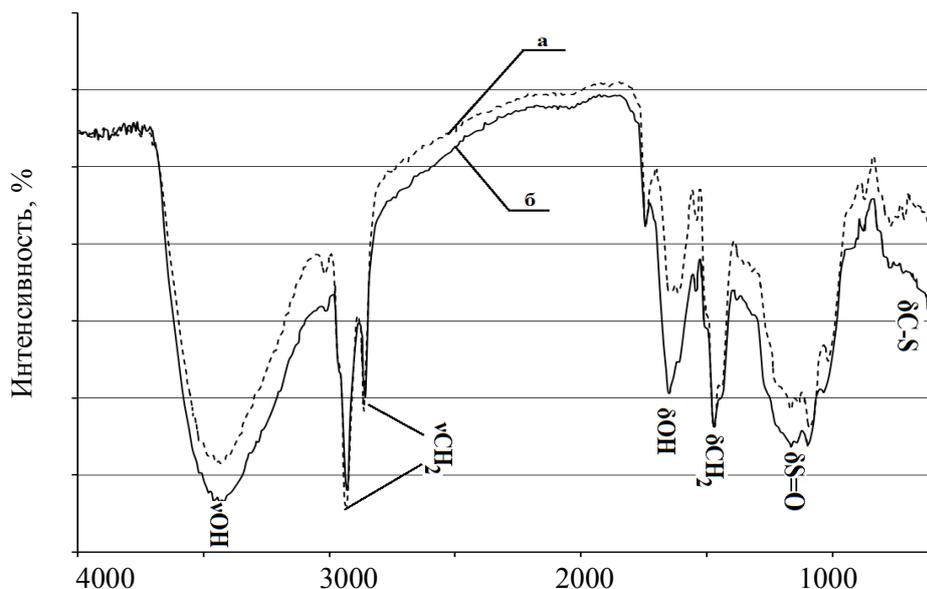


Рис. 2. Результаты инфракрасной спектроскопии НФФ волокон: а - несulfурированное; б – sulfурированное

У sulfурированной ткани более выражена полоса поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена деформационными колебаниями  $\text{-OH}$  гидратированной воды. Также наблюдаются валентные колебания sulfогруппы при  $1220 - 1120\text{ см}^{-1}$  и колебания слабой интенсивности, характерные для связи  $\text{C-S}$  sulfогруппы связанной с бензольным кольцом (паразамещение) при  $625, 570\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 3

Элементный состав НФФ волокон

Тип материала	Содержание элементов, отн. вес. %			Итого
	Углерод (C)	Кислород (O)	Сера (S)	
Несulfурированное НФФ волокно	75,2	24,8	0	100.00
Sulfурированное НФФ волокно	65,4	30,0	4,6	100.00

Из результатов энергодисперсионного анализа следует, что содержание серы в sulfурированном волокне, достигающее  $\sim 5\%$  масс., что позволяет говорить о высокой степени замещения параположений ароматических колец волоконобразующего полимера.

Одной из характерных особенностей НФФ волокон является наличие на их поверхности обильного покрова из гидроксильных групп, который в значительной

мере способен оказывать влияние как на адгезионно-прочностные, так и на гидрофильно-гидрофобные свойства материалов на их основе. Сравнительный анализ кинетических характеристик процесса смачивания показал значительные преимущества новолачных фенолформальдегидных перед полиакрилонитрильными (ПАН) волокнами, заключающиеся как в более высокой скорости поднятия пропиточного состава на НФФ волокне (рис. 3 б) по сравнению с ПАН (рис. 3 а), так и в количественных характеристиках процесса.



Рис. 3. Кинетические кривые смачивания раствором мономеров: а – ПАН; б – НФФ волокон

Конечная фиксированная величина смачивания для НФФ волокон превосходит аналогичный показатель для ПАН волокон в 1,4 раза. Основываясь на корреляции между смачиваемостью и адгезионной прочностью на границе раздела фаз волокнистый наполнитель/ионообменная матрица, можно утверждать, что закономерно получение материалов с высокой степенью межфазного взаимодействия за счет доступных гидроксильных групп, участвующих как в химической реакции поперечной сшивки с реакционными группами матрицы материала, так и в образовании значительного количества Ван-дер-Ваальсовых связей.

Проведенные исследования показали, что величина статической обменной емкости для мембран, изготовленных на основе сульфлируемых НФФ, волокон составляет 3,8 мг-экв/г, на 46 % выше, чем у мембран на основе ПАН и на 36 % выше, чем у мембран на основе углеродных волокон, что свидетельствует об увеличении содержания доступных сульфогрупп в единице массы материала за счет групп на поверхности и в структуре волокон, их участия в реакции ионного обмена.

### ВЫВОД

Показана возможность использования тканей из новолачных фенолформальдегидных волокон в качестве армирующих систем катионообменных гетерогенных мембран.

Установлено наличие химического взаимодействия между ионообменной матрицей и армирующей тканью, показано, что сульфирование волокнуобразующего полимера позволяет 1,5 раза увеличить статическую обменную емкость мембран.

#### Список литературы

1. Кардаш М.М. Получение листовых волокнистых хемосорбционных фильтров «Поликон» / М.М. Кардаш, А.В. Павлов, А.И. Шкабара // Химические волокна .–2007 .– № 1 .– С. 30–33.
2. Развитие электродиализа в России / В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина, В.В. Никоненко [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 1999. – № 4 – С. 7.
3. Кардаш М.М. Исследование структуры и свойств композиционных хемосорбентов на основе углеродных волокон / М.М. Кардаш, И.А. Юрин, Г.В. Александров, О.С. Алчанова // Химические волокна. – 2010. – № 5. – С. 35-37.
4. Кардаш М.М. Направленное регулирование структуры и свойств материалов «Поликон» / М.М. Кардаш, Г.В. Александров, Ю.М. Вольфович // Химические волокна. – 2010. – № 5. – С. 38–41.
5. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран «Поликон» и их влияния на ионную селективность / Ю.М. Вольфович, Н.А. Кононенко, М.А. Черняева [и др.] // Мембраны. Серия. Критические технологии . – 2008. – № 3(39) . – С. 8–19.
6. Черняева М.А. Структура транспортных каналов и электрохимические свойства модифицированных ионообменных мембран: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. / Черняева М.А. – Краснодар. 2010. – 12 с.
7. American Kynol. / Product Catalogue. 2011. – P. 5.

**Кардаш М.М. Синтез і властивості катіонообмінних мембран «Полікон» для електродіалізу / М.М. Кардаш, Г.В. Александров // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 115-121.**

Описано основні переваги методу поліконденсаційного наповнення для отримання мембран, запропонований спосіб його удосконалення шляхом використання як армуючої системи тканини з новолачних фенолформальдегідних волокон, представлені основні властивості тканини, приведені результати її впливу на властивості композиційних гетерогенних мембран «Полікон К».

**Ключові слова:** поліконденсаційні наповнення, гетерогенна мембрана, електродіаліз.

**Kardash M.M. Synthesis and properties of cation-exchange membranes "Polycon" for electro dialysis / M.M. Kardash, G.V. Aleksandrov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 115-121.**

Describes the main advantages of polycondensation filling for membranes, a method to improve it by using the system as a reinforcing fabric of phenol formaldehyde novolac fibers, are the basic properties of the tissue, the results of its effect on composite properties of heterogeneous membranes "Polycon K".

**Keywords:** polycondensation filling, heterogeneous membrane electro dialysis.

*Поступила в редакцію 24.09.2011 г.*