

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

**Н. П. БЕРЕЗИНА**

*Кубанский государственный университет, Краснодар*

## SYNTHETIC ION-EXCHANGE MEMBRANES

N. P. BEREZINA

*The main fields of applications, chemical morphology and functions of the synthetic ion-exchange membranes, which are a key fragment of the electromembrane systems are considered. The research topics in the electromembrane materials study are discussed.*

*Рассмотрены основные области применения, химическое строение и функции синтетических ионообменных мембран, которые являются ключевым фрагментом электромембранных систем. Обсуждены направления исследований в области электромембранного материаловедения.*

## ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полимерные мембраны и мембранные процессы изучают более 100 лет. Однако только 40 лет назад, когда первые синтетические мембраны стали коммерческим материалом, появились возможности для реализации их технических приложений. Мембраны могут быть использованы в различных процессах разделения, а сравнительная простота и энергетическая эффективность мембранных процессов делают будущее мембранной технологии весьма многообещающим. В последние годы интерес к этой области остается высоким [1, 2]. Успешно развиваются методы электромембранной технологии: электродиализ и мембранный электролиз. Перспективы широкого внедрения этих методов для очистки и разделения различных растворов связаны с экологической безопасностью и энергетической эффективностью токовых процессов. Фундаментальные проблемы этих процессов составляют содержание мембранной электрохимии [2–4]. Основным фрагментом электромембранных систем, представляющих пакет из полимерных пленок и растворов электролитов между электродами, являются синтетические заряженные полимерные пленки – так называемые ионообменные мембраны или электромембраны. В данной статье рассмотрены области применения, химическое строение и основные функции этих полимерных материалов.

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Возможности применения мембран так велики, что сдерживаются лишь нашим воображением.

*Д. Полсон, руководитель фирмы "Osmonics", США*

Материалы последних международных конференций по мембранам – в Японии, Нидерландах, Канаде, Бельгии, России – показывают, что сейчас можно выделить четыре основные области применения мембран:

1) процессы разделения веществ [1, 2]: микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, газоразделение, первапорация (испарение через мембрану), диализ и электродиализ;

2) контролируемые системы массопереноса для дозированного введения лекарств или внесения в почву удобрений и пестицидов;

3) мембранные реакторы: энзиматические (ферментные) и каталитические, биосенсорные устройства — и ткани искусственных органов;

4) мембраны в энергосберегающих и конверсионных системах: в топливных элементах и электролизерах.

Даже это простое перечисление говорит о том, что типы мембран разнообразны, а научные проблемы в этих направлениях представляют широкий спектр от организации эффективной технологической схемы до тонких устройств, имитирующих функции биологических мембран.

В настоящее время известно несколько сот мембранных материалов, из них около 50 типов принадлежат к ионообменным мембранам. Два обстоятельства стимулировали промышленное применение заряженных синтетических мембран: открытие эффекта высокой электропроводности ионитов в набухшем состоянии, которое было сделано Хейманом и О’Доннелом в 1948 году; использование разнополярных ионообменных мембран в электродиализном аппарате для обессоливания воды (работы Майера и Штраусса в Германии и Джуда и Мак-Рея в Америке, 1953 год).

На рис. 1 представлены принципиальные схемы использования мембран в процессах электромембранной технологии (электродиализ, мембранный электролиз) и в электрохимических устройствах типа топливных элементов [4, 5]. В любом из этих реакторов заряженные мембраны хорошо проводят электрический ток и обладают свойством избирательно пропускать ионы определенного знака. При всем многообразии практических приложений можно выделить два типа систем: электрохимические системы с мембранами, работающие во внешнем электрическом поле (рис. 1, а–в); электрохимические системы с мембранами в условиях равновесия, являющиеся генераторами электрической разности потенциалов (рис. 1, г).

Широкие области использования мембран позволяют решить многие экологические проблемы, сделать более эффективными методы лечения и методы использования ресурсов.

### ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Мембрана — это принцесса в электромембранном процессе.

*Профессор Ора Кедем, Университет Бен-Гуриона, Израиль*

“Что такое мембрана?” — так назвал свою статью основатель журнала “Journal of Membrane Science” профес-

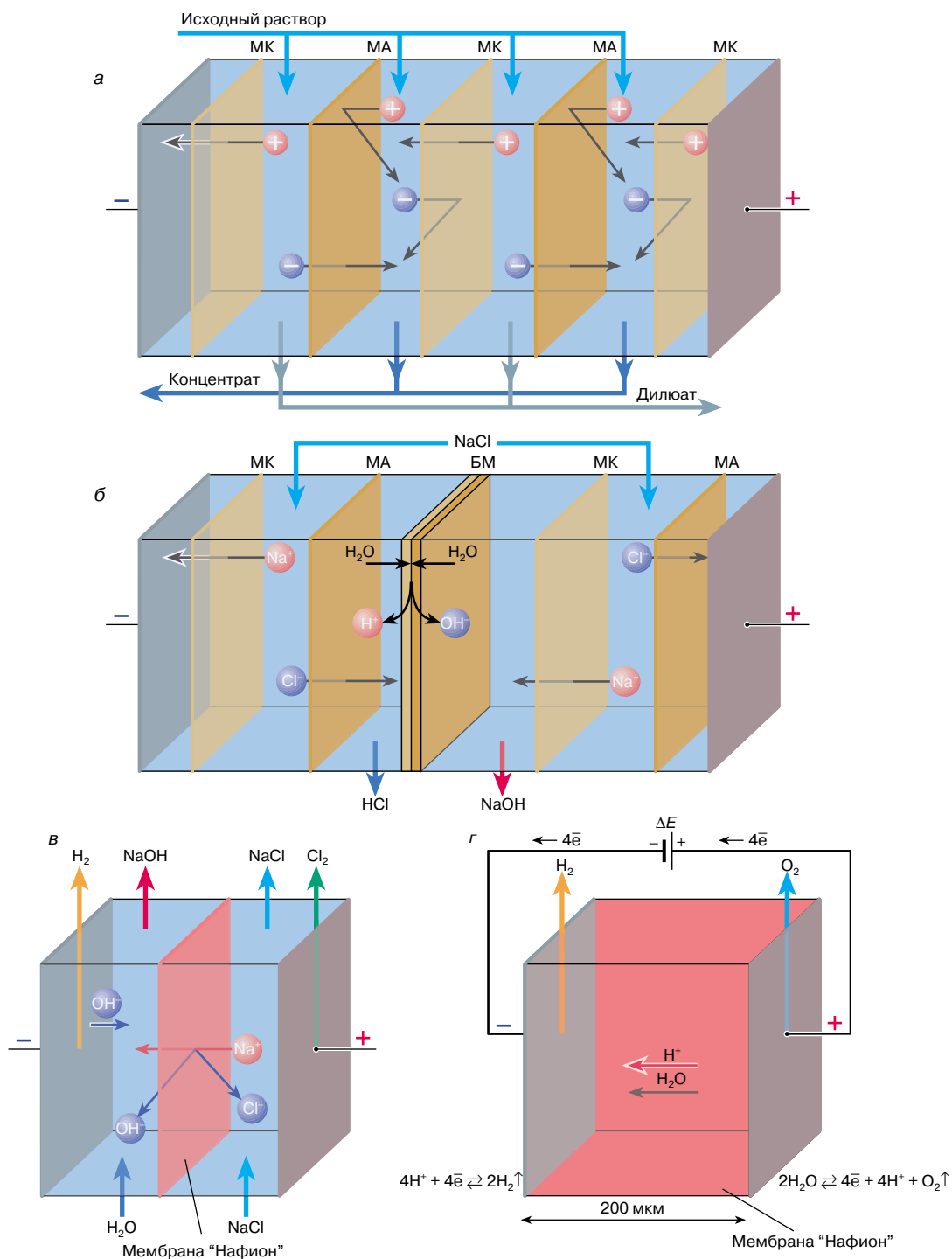
сор Г. Лонсдейл. Он написал, что существует более 20 ответов на этот вопрос. Действительно, строение, функции и применение мембран так разнообразны, что понятие “мембрана” можно понимать по-разному. Мембраны растительных клеток и живых организмов — это биомембраны. Для организации баромембранных процессов разделения под действием градиента давления существует большое число мембран с разным химическим строением и пористостью: обратноосмотические, газоразделительные, ультрафильтрационные [1].

Термин “мембрана” в переводе с латинского значит кожа, перепонка, оболочка. Аббат Нолле в 1748 году во Франции провел первый мембранный процесс — разделение водно-спиртовых смесей. В 1890 году немецкий физикохимик В.Ф. Оствальд заложил основы науки об электромембранных системах, создав теорию мембранного потенциала, возникающего на границе между полупроницаемой мембраной и раствором вследствие разности его концентраций по обе стороны мембраны. Однако только в 50-х годах XX столетия мембранная электрохимия начала интенсивно развиваться в связи с получением ионообменных полимерных мембран.

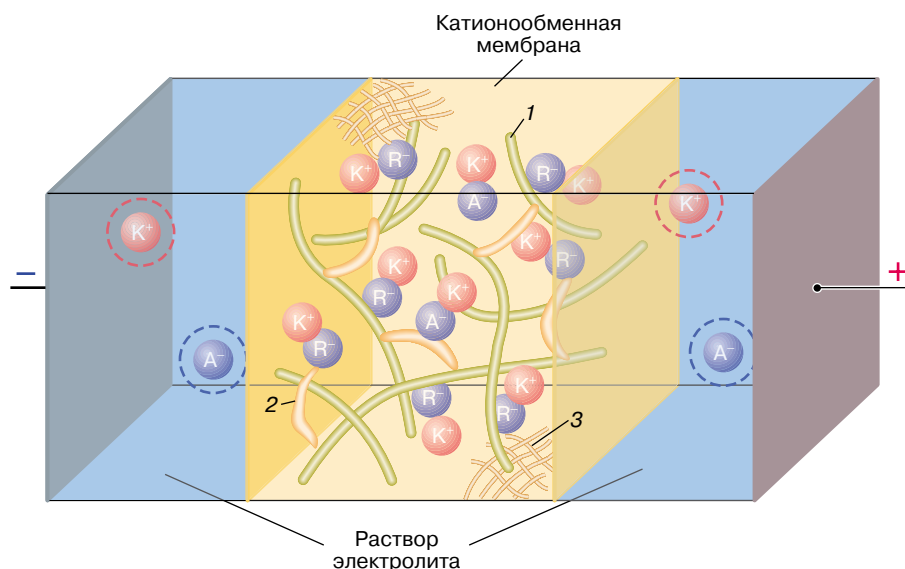
На рис. 2 схематически изображена катионообменная мембрана как фрагмент электромембранной системы. Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты, то есть хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные положительные или отрицательные заряды. Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионами. Последние в окрестности пришитых, фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера.

В мембране содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, которые называются коионами. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита коионы практически полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. Этот эффект называют “доннановским исключением” в честь пионерской работы выдающегося исследователя Ф.Дж. Доннана (1910 год), который предложил уравнение для термодинамического равновесия в системе мембрана/раствор электролита.

Наложение на мембрану постоянного электрического поля вызывает направленное движение противоположных ионов, или электромиграцию. Поэтому говорят, что набухающая в воде или растворе электролита идеальная мембрана является полиэлектролитом с униполярной проводимостью (в отличие от растворов электролитов,



**Рис. 1.** Схематическое изображение различных процессов с участием ионообменных мембран: а – электродиализ – процесс деминерализации и концентрирования водных растворов; б – биполярный электродиализ для получения кислот и щелочей из солевых растворов; в – мембранный электролиз с перфторированной сульфокатионитовой мембраной для промышленного получения хлора и щелочи; г – ионоselectивная мембрана как твердый электролит в топливных элементах



**Рис. 2.** Схематическое изображение фрагмента электромембранной системы: R – фиксированные ионы; K, A – противоионы и коионы в мембране и растворе электролита; 1 – цепи полимерной матрицы, образующие каркас; 2 – мостики полимерного кросс-агента, сшивающие основные полимерные цепи; 3 – включения инертного полимера, придающего композиции термическую и механическую прочность

где ток переносят и катионы и анионы). Удельная электропроводность мембран ( $\kappa_m$ ) сравнима с электропроводностью растворов электролитов. Для разных структурных типов мембран  $\kappa_m$  изменяется в диапазоне двух порядков – от  $1-2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  (Ом  $\cdot$  см) $^{-1}$  [3, 4]. В сухом состоянии эти мембраны почти не проводят ток, и их относят к диэлектрикам:  $\kappa_m = 10^{-7}-10^{-6}$  (Ом  $\cdot$  см) $^{-1}$ .

Сорбция воды или раствора электролита формирует специфическую рабочую структуру мембран. С физико-химической точки зрения набухание и электропроводность мембран – это следствия так называемого перколяционного эффекта (или эффекта протекания): достижение определенного, порогового значения влагосодержания в ходе гидратации заряженных групп вызывает скачкообразное возрастание проводимости, достигающее двух-трех порядков. Этот удивительный эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока или в твердый электролит.

Другое электрохимическое свойство электромембран – селективность, то есть избирательная проницаемость ионов определенного знака (в электрическом поле). Например, идеально селективная катионообменная мембрана должна пропускать на 100% только катионы (см. рис. 2), но должна служить барьером для потока анионов (анионов). Соответственно анионообменная мембрана в идеальном случае на 100% проницаема для потока анионов. Вместе с ионами через мембрану переносится вода. Этот соперенос обеспечивает

так называемую электроосмотическую проницаемость мембран.

Таким образом, высокая электропроводность и идеальная селективность мембран – это их основные транспортные свойства, обеспечивающие высокую производительность электромембранного процесса разделения (см. рис. 1).

## ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН

Успешное разделение ионов, например в электродиализе, определяется электротранспортными свойствами мембран. Последние, в свою очередь, зависят от структурной организации синтетического полимера. Пути синтеза современных мембран часто идут по довольно сложным схемам, потому что макромолекулярная архитектура этих соединений должна представлять прочный полимерный каркас, несущий на себе крепко пришитые, заряженные группы (см. рис. 2). Изготовить такой материал, который отвечал бы всем требованиям технологических приложений, нелегко, и можно сказать, что это не только научная задача, а большое искусство. Не случайно синтетики дают иногда ненаучные названия полученным полимерам, например “змея в клетке”, “черный кот”, “рыжий кот”, “сэндвич”. Молекулярный дизайн современных мембран отличается большим разнообразием, которое зависит не только от

типа и природы заряженных фрагментов, но и от химической структуры несущей матрицы [6].

Первые мембраны изготавливали из зернистых ионитов, так называемых ионообменных смол. Эра ионитов начинается с 1935 года, когда Адамс и Холмс в Англии провели первый синтез заряженных полимеров путем поликонденсации фенола и формальдегида: протоны фенольных оксигрупп были способны к реакции ионного обмена при контакте с концентрированным раствором щелочи. Однако эти иониты обладали малой концентрацией способных к обмену протонов. Более практичным оказался ионит, содержащий группу  $-\text{SO}_3\text{H}$ , введенную в формальдегидную матрицу путем сульфирования. Но только после открытия Г. Штаудингером в 1937 году сополимеризации стирола и дивинилбензола, позволившей получить трехмерную матрицу, к которой пришивались ионогенные группы разной природы, началось промышленное производство зернистых ионитов, на основе которых в 50-е годы были изготовлены первые ионитовые мембраны.

В качестве фиксированных ионов для катионообменных мембран используют следующие группы:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$ ,  $-\text{HPO}_2^-$ ,  $-\text{AsO}_3^-$ ,  $-\text{SeO}_3^-$ . Заряд этих групп компенсируется положительными противоионами. В анионообменных мембранах могут быть привиты к матрице соответственно положительные фиксированные заряды:  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{RNH}_2^+$ ,  $-\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{P}^+$ ,  $-\text{RS}^+$ . Заряд этих групп компенсируется отрицательно заряженными противоионами. Природа фиксированных зарядов и противоионов существенно влияет на селективность и электрическую проводимость мембран. Большинство промышленных катионообменных мембран содержат сульфогруппы  $[-\text{SO}_3^-]$ , а анионообменных – группы четвертичных аммониевых оснований, например  $[-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]$ . Электродиализные мембраны чаще всего изготавливают на основе ионообменных смол из полистирола, сшитого дивинилбензолом. Эти материалы представляют собой полимерные композиции гетерогенного типа, состоящие из размолотой в пудру смолы (60–65 вес. %) и инертных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида и других добавок), и часто содержат армирующие волокна для придания листу мембраны механической прочности.

Стремление добиться более равномерного распределения зарядов и лучших электрохимических и разделительных свойств мембран привело к созданию гомогенных мембран, названных так главным образом по методу изготовления. В этих мембранах ионогенные группы вводятся непосредственно в пленку полимера, получаемого разными приемами. Простейший способ – сульфирование или аминирование полиэтиленовой пленки.

В последние годы ведется активный поиск новых типов полимерных матриц. В литературе есть информация о применении полисульфоновых полимеров (ПС), полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК), полиариленсульфамидных (ПАС) матриц для получения гомогенных мембран с катионообменными функциями. Другим способом совершенствования мембранных функций является модифицирование их поверхности для придания им зарядовой селективности и устойчивости к отравлению органическими компонентами в процессах электродиализа.

Особый тип электромембранных материалов представляют собой биполярные мембраны, позволяющие реализовать важнейший процесс электрохимического получения кислот и щелочей из соответствующих солей (см. рис. 1, б) [2]. Эти мембраны представляют собой бислойную систему, состоящую из совмещенных в один лист катионо- и анионообменных мембран. В электрическом поле такая мембрана способна генерировать разнонаправленные потоки ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  за счет электролитического разложения воды на стыке слоев.

В 1962 году фирмой “Дюпон де Немур” в США впервые был получен патент на изготовление гомогенных сульфокатионитовых мембран “Нафион” на основе фторуглеродной матрицы [4, 5]. Уже в 70-е годы в хлорно-щелочном электролизе, важнейшем промышленном процессе, вместо асбестовых диафрагм стали применять перфторированные мембраны (см. рис. 1, в). Мембранный электролиз для получения хлора и щелочи был освоен в 1975 году японской фирмой “Асахи кемикл”. В настоящее время производительность этой технологии в мире достигла 1300 тыс. т в год по гидроксиду натрия.

Существенный прогресс в создании топливных элементов, локальных источников электрической энергии, был достигнут благодаря применению перфторированных мембран (“Нафион”, США, МФ-4СК, Россия) в качестве твердого электролита между электродами (см. рис. 1, г).

## ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Тот, кто будет господствовать над мембранами, займет командные высоты в химии завтрашнего дня.

*Эйджи Канаи, руководитель фирмы “Асахи Касэй”, Япония*

Задачи электромембранного материаловедения сосредоточены на изучении ионообменной мембраны как полимерного материала, обладающего определенным набором структурных и электротранспортных свойств.

Кроме того, представляет интерес исследование электрохимического поведения мембраны как ключевого фрагмента электромембранного реактора. Эти аспекты включают четыре блока научной информации.

1. Изучение взаимосвязи между химическим строением и физической структурой ионообменной мембраны. Для этого привлекаются, как правило, структурно-чувствительные методы: ИК-спектроскопия, рентгено-структурный анализ, ЯМР-, ПМР-спектроскопии и их вариации, электросорбционные методы, основанные на изучении распределения воды в структуре мембраны и др. Результатом является создание структурного портрета мембраны.

2. Изучение комплекса электротранспортных свойств мембран. Эти данные получают в ходе тестирования образцов путем измерения электросопротивления, числа переноса ионов и воды, диффузионной и электроосмотической проницаемости, оценки параметров вольт-амперной характеристики образца. В результате проводится стандартизация материала мембраны в виде набора концентрационных зависимостей перечисленных характеристик, которые вводятся в компьютерную базу данных. Это позволяет создать своеобразную шкалу значений того или иного свойства для мембран разных структурных типов.

3. Для более компактного описания свойств мембранных материалов вводится система параметров, которые в неявном виде как бы управляют изнутри поведением мембраны в электрическом или концентрационном поле или при их совместном воздействии. Например, из концентрационных зависимостей электропроводности мембран можно найти параметры, характеризующие структуру проводящего полимера. Для понимания физического смысла структурных параметров необходимо создать модель среды набухшей мембраны, знать ее интерьер и пути потоков заряженных частиц и молекул растворителя через эту среду (см. рис. 2). А это фундаментальная проблема науки о мембранах. Ее развитие связано с математическим моделированием мембранных свойств.

4. Изучение изменений структурных и электротранспортных свойств мембран после работы в условиях электромембранного процесса. Дegrадация мембран связана с одновременным воздействием электрического тока, колебаний температуры, отравления следовыми количествами тяжелых металлов или органических веществ и др. В задачу мембранного материаловедения входит не только подбор мембранных пар для аппарата,

но и оценка подходящего режима работы мембран, продлевающего время их жизни.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная статья — это только введение в область электромембранных систем, которая в настоящее время стремительно развивается. Ионообменные мембраны объединяют в себе самые интересные свойства органических и неорганических соединений и представляют собой неисчерпаемый объект для исследования и применения. Так же как и биологические мембраны, они хранят еще много нераскрытых, загадочных механизмов транспорта ионов и селективности, возникновения разности потенциалов на межфазных границах, разложения молекул растворителя в электрическом поле и многие другие. Богатый мир электромембранных явлений и большие возможности синтеза полимеров позволяют надеяться, что в недалеком будущем эти системы с успехом будут применять во всех областях химической науки и технологии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 9. С. 27–32.
2. Шапошник В.А. Мембранная электрохимия // Там же. № 2. С. 71–77.
3. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
4. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989. 236 с.
5. Электрохимия полимеров / Под ред. М.Р. Тарасевича, Е.И. Хрушевой. М.: Наука, 1990. 238 с.
6. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.

Рецензент статьи Б.Д. Сумм

\* \* \*

Нинель Петровна Березина, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией мембранного материаловедения кафедры физической химии Кубанского государственного университета. Область научных интересов — строение и электротранспортные свойства ионообменных материалов, электромембранные явления и их модельное описание, состояние воды и межфазных границ в электромембранных системах. Автор около 170 научных публикаций и нескольких учебных пособий по электрохимии ионообменных мембран.