

中华人民共和国国家标准

GB/T 30296—2013

氯碱工业用全氟离子交换膜 测试方法

Perfluorinated ion-exchange membrane for chlor-alkali industry—
Test method

2013-12-31 发布

2014-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 Ⅲ

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 测试方法 1

附录 A（资料性附录） 氯碱离子膜用气密性检测仪装置示意图 7

附录 B（资料性附录） 溶质扩散系数测定装置示意图 8

前 言

《氯碱工业用全氟离子交换膜》系列国家标准包括以下 3 个标准：

- GB/T 30295—2013《氯碱工业用全氟离子交换膜 通用技术条件》；
- GB/T 30296—2013《氯碱工业用全氟离子交换膜 测试方法》；
- GB/T 30297—2013《氯碱工业用全氟离子交换膜 应用规范》。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国分离膜标准化技术委员会(SAC/TC 382)提出并归口。

本标准起草单位：上海交通大学、山东东岳高分子材料有限公司、蓝星(北京)化工机械有限公司、中盐常州化工股份有限公司、沧州大化集团黄骅氯碱有限责任公司、沈阳化工集团有限公司、山东东岳氟硅材料有限公司、青岛海晶化工集团有限公司、营口三征新科技化工有限公司、天津膜天膜工程技术有限公司。

本标准主要起草人：张永明、张恒、王学军、唐军柯、王伟红、杨振伟、孙国庆、黄海涛、魏军海、张英民、张佳兴、王丽、庞桂花。

氯碱工业用全氟离子交换膜 测试方法

1 范围

本标准规定了氯碱工业用全氟离子交换膜(以下简称氯碱离子膜)的外观、尺寸偏差和物理化学性能的测试方法。

本标准适用于以全氟磺酸树脂、全氟羧酸树脂、增强网布和亲水涂层为主要原料制得的氯碱离子膜的测试方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 454 纸耐破度的测定
GB/T 457 纸和纸板 耐折度的测定
GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 1040.3 塑料 拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件
GB/T 6672 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法
GB/T 6673 塑料薄膜和薄片长度和宽度的测定
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 8144—2008 阳离子交换树脂交换容量测定方法
GB/T 16578.2 塑料 薄膜和薄片 耐撕裂性能的测定 第2部分:埃莱门多夫(Elmendor)法
GB/T 20220 塑料薄膜和薄片 样品平均厚度、卷平均厚度及单位质量面积的测定 称量法(称量厚度)
SJ/T 10171.5 碱性蓄电池隔膜性能测试方法 隔膜面电阻的测定

3 测试方法

3.1 外观

将保存在预处理液(pH 值约为 12 的氢氧化钠或氢氧化钾溶液)中的氯碱离子膜取出并平铺在检测平台上,在自然光或 40 W 日光灯下,采用目视法观察氯碱离子膜颜色是否均一,是否平整无折皱,亲水涂层是否均匀,文字及图案标识是否清晰完整。

3.2 尺寸偏差

3.2.1 长度、宽度和对角线允许偏差

将保存在预处理液中的氯碱离子膜取出并置于检测平台上,按 GB/T 6673 中规定的方法进行测量,测量过程中应保持氯碱离子膜湿润。

长度允许偏差 Δl (mm)按式(1)计算:

$$\Delta l = l_m - l_0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：
 l_m ——长度测量值，单位为毫米(mm)；
 l_0 ——长度规定值，单位为毫米(mm)。
宽度允许偏差 Δw (mm)按式(2)计算：

$$\Delta w = w_m - w_0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：
 w_m ——宽度测量值，单位为毫米(mm)；
 w_0 ——宽度规定值，单位为毫米(mm)。
对角线允许偏差 Δd (mm)按式(3)计算：

$$\Delta d = | d_a - d_b | \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：
 d_a ——对角线 a 测量值，单位为毫米(mm)；
 d_b ——对角线 b 测量值，单位为毫米(mm)。
计算结果有效数字均保留到个位。

3.2.2 厚度相对标准偏差

将保存在预处理液中的氯碱离子膜取出并置于检测平台上，在膜周边平均分布选取 40 个位置点，按 GB/T 6672 规定的方法进行测量，测量仪器为精度 1 μm 的测厚仪，测量过程中应保持氯碱离子膜湿润。

厚度相对标准偏差 $RSD(\%)$ 按式(4)计算，计算结果有效数字保留到个位。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}}{\bar{h}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：
 n ——测量次数，本方法中规定 n 为 40；
 h_i ——第 i 次测量的厚度值，单位为微米(μm)；
 \bar{h} ——平均厚度(n 次测量的平均值)，单位为微米(μm)。

3.3 物理化学性能

3.3.1 针孔

3.3.1.1 测试仪器

氯碱离子膜用气密性检测仪(示意图参见附录 A 中的图 A.1)，针孔直径检测下限为 100 μm 。

3.3.1.2 操作步骤

- 针孔检测步骤如下：
- a) 将保存在预处理液中的氯碱离子膜取出，置于气密性检测仪平台上，用吸水纸除去氯碱离子膜表面的水分，直至轻压膜表面时吸水纸无水痕。不应来回擦拭，以防损坏氯碱离子膜。
 - b) 将氯碱离子膜四周密封，在其下方抽真空至绝对压力为(50±5)kPa。
 - c) 启动气密性检测仪对氯碱离子膜进行扫描，当发现 100 μm 以上的针孔时，传感器会在相应位置产生声光报警，从而确定该处存在针孔，在该处做标记并继续扫描至完成。

3.3.2 拉伸强度

按 GB/T 1040.3 规定的方法制备 2 型试样并测试试样的拉伸强度。测试温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。

3.3.3 耐撕裂性

按 GB/T 16578.2 规定的方法制备矩形试样并测试试样的耐撕裂性。测试温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。

3.3.4 耐折度

按 GB/T 457 规定的 MIT 法制备试样并测试试样的耐折度。测试温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。

3.3.5 耐破度

按 GB/T 454 规定的方法制备试样并测试试样的耐破度。测试温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。

3.3.6 离子交换容量

3.3.6.1 仪器及装置

所用主要仪器及装置如下：

- a) 分析天平：感量 0.000 1 g，量程 200 g；
- b) 电热恒温水浴锅：温度精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；
- c) 磁力搅拌器，搅拌转速 $(100\text{ r/min}) \sim (500\text{ r/min})$ ；
- d) 真空烘箱：温度精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ ；
- e) 酸式和碱式滴定管：50 mL；
- f) 移液管：25 mL、100 mL；
- g) 称量瓶： $\phi 40\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ；
- h) 三角烧瓶：250 mL(具塞)、500 mL；
- i) 圆底烧瓶：50 mL；
- j) 砂芯漏斗：50 mL；
- k) 玻璃干燥器：5 L。

3.3.6.2 试剂及材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，测试用纯水应符合 GB/T 6682 规定的三级水。在没有注明其他要求时，所用标准滴定溶液均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

3.3.6.3 操作步骤

离子交换容量的测试步骤如下：

a) 试样的制备

将保存在预处理液中的氯碱离子膜取出，剪裁成 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的试样若干。将试样浸泡在质量分数 50% 的异丙醇水溶液中，用磁力搅拌器搅拌 30 min，洗去样品表面的亲水涂层。再将试样放入质量分数 30% 的氢氧化钠溶液中浸泡 10 min，温度为 80°C 。取出后用纯水浸泡 5 min，重复 3~5 次。

用镊子将试样中的增强纤维抽出,然后将试样剪成约 10 mm×10 mm 的碎片,干燥待用。

称取干燥后的上述试样碎片约 6 g,置于圆底烧瓶中。在每个烧瓶中注入质量分数 20% 盐酸标准溶液 30 mL,(80±1)℃ 下处理 2 h,用砂芯漏斗滤除酸液,重复上述过程 6 次。用纯水反复清洗样品 5 次,得到氢型氯碱离子膜试样。将清洗后的氯碱离子膜试样在真空烘箱中干燥至恒重,温度为 80℃,取出后置于干燥器中待用。

- b) 按 GB/T 8144—2008 中 6.3.3 规定的方法测试氯碱离子膜的离子交换容量,测试步骤如下:
- 1) 用减量法称取干燥的氢型氯碱离子膜试样碎片约 2 g(精确至 0.1 mg),置于 250 mL 具塞三角烧瓶中;用移液管加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 100 mL,浸渍并摇匀,将瓶塞盖严,静置于 60℃ 水浴锅中 24 h 后取出,冷却至室温。
 - 2) 用移液管移取 1) 中浸渍溶液 25 mL 置于三角烧瓶中(不应吸出样品),加入 50 mL 纯水和 3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至终点(溶液颜色变为微紫红色,保持 15 s 不变色即为终点),记录所消耗盐酸体积 V 。
 - 3) 同时进行空白实验,记录所消耗盐酸体积 V_0 。

3.3.6.4 数据处理

离子交换容量 IEC (mmol/g)按式(5)计算,计算结果有效数字均保留到小数点后两位,取 3 次测定结果的算术平均值。

$$IEC = \frac{4c \times (V_0 - V)}{m} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c —— 盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 —— 空白试验中消耗的盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V —— 样品测定中消耗的盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m —— 干燥的氢型氯碱离子膜试样碎片的质量,单位为克(g)。

3.3.7 溶质扩散系数

3.3.7.1 仪器及装置

所用主要仪器及装置如下:

- a) 电导率仪(带电导电极):测量范围为 0~25 000(μS/cm);分辨率为 1 μS/cm;
- b) 溶质(氯化钠)扩散系数测试池(示意图参见附录 B 中的图 B.1):主要由 A、B 两个测试室组成,测试室内各有一个电动搅拌桨,每个室上有液体加入口,B 室上有电极插口;
- c) 移液器:0 μL~100 μL,分度值为 0.2 μL。

3.3.7.2 试剂及材料

所用主要化学试剂及材料如下:

- a) 1 mol/L 氯化钠溶液:称取 58.44 g 分析纯氯化钠,加纯水溶解后稀释至 1 000 mL;
- b) 0.1 mol/L 氯化钠溶液:按照 GB/T 601 配制;
- c) 纯水:25℃ 时电导率小于 10 μS/cm 的去离子水;
- d) 精密 pH 试纸:测试范围为 5.0~7.0。

3.3.7.3 操作步骤

溶质扩散系数的测试步骤如下:

- a) 将保存在预处理液中的氯碱离子膜取出,裁成 100 mm×100 mm 的试样三份,用纯水浸渍并用纯水洗至中性(可用精密 pH 试纸检测),放入 1 mol/L 的氯化钠溶液中平衡至少 3 h,备用。
- b) 取 a) 中试样,用滤纸擦干其表面的溶液,将膜夹于 A、B 两室中间,阳极侧(磺酸侧)朝 A 室,用橡皮圈密封夹紧并将两室旋紧至不漏液。
- c) 准确量取 1 mol/L 氯化钠溶液 100 mL 加入 A 室,向 B 室加入 100 mL 纯水,并将电导率仪的电导电极插入 B 室内。
- d) 启动搅拌器并开始计时,每 10 min 记录一次电导率值 κ_1 ,连续记录 9 次。
- e) 放空 A、B 两个测试室内的液体,用纯水将测试室洗涤干净。
- f) 将已测定的膜样品换成不透水的聚乙烯膜或聚氯乙烯膜,夹于 A、B 两室中间,向 B 室内加入 100 mL 纯水,启动搅拌器搅拌。
- g) 用移液器向 B 室内逐次加入 0.1 mol/L 的氯化钠溶液 10 μ L,记录每次加入后的累计加入体积,并读取电导率值 κ_2 ,累计加到 100 μ L 为止。

3.3.7.4 数据处理

将电导率值 κ_1 随时间 t (h)的变化用最小二乘法进行线性回归得到直线的斜率为 a_1 ,将溶质氯化钠加入量 q (mmol)与电导率值 κ_2 用最小二乘法进行线性回归得到直线的斜率为 a_2 ,按式(6)求出 t (h)时氯化钠加入量 q_t (mmol)的值。

$$q_t = \frac{a_1 \times t}{a_2}$$

.....(6)

式中:

- a_1 ——电导率值 κ_1 随时间 t (h)变化的回归直线的斜率,单位为微西门子每厘米小时[μ S/(cm·h)];
 - a_2 ——电导率值 κ_2 随溶质氯化钠加入量 q (mmol)变化的回归直线的斜率,单位为微西门子每厘米毫摩尔[μ S/(cm·mmol)];
 - t ——扩散 q_t 的量的溶质所需要的时间,单位为小时(h)。
- 溶质(氯化钠)扩散系数 D (10^{-8} m²/h)按式(7)计算:

$$D = \frac{q_t \times \overline{h}}{S \times t \times (c_A - c_B)}$$

.....(7)

式中:

- q_t ——溶质(氯化钠)的加入量,单位为毫摩尔(mmol);
 - \overline{h} ——氯碱离子膜试样的平均厚度,单位为微米(μ m);
 - S ——氯碱离子膜试样的测试面积,单位为平方厘米(cm²),本测试方法中 S 为 10.0 cm²;
 - t ——扩散 q_t 的量的溶质所需要的时间,单位为小时(h),本测试方法中 t 为 1 h;
 - c_A ——A 槽内氯化钠溶液的初始浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 - c_B ——B 槽内氯化钠溶液的初始浓度,单位为摩尔每升(mol/L),本实验中 c_B 近似为 0 mol/L。
- 计算结果有效数字均保留到小数点后两位,取 3 次测定结果的算术平均值。

3.3.8 面电阻

3.3.8.1 仪器及装置

符合 SJ/T 10171.5 要求的电阻测量仪和电阻测试槽。

3.3.8.2 试剂

200 g/L 氯化钠溶液:称取 200 g 氯化钠,加纯水溶解后稀释至 1 000 mL。

3.3.8.3 操作步骤

- 按 SJ/T 10171.5 规定的方法测试氯碱离子膜的面电阻,测试步骤如下:
- a) 将待测氯碱离子膜裁成 40 mm×60 mm 的试样,共 5 张,分别测定。
 - b) 将试样放入 200 g/L 氯化钠溶液中在室温下浸泡 1 h。
 - c) 将 200 g/L 氯化钠溶液注入电阻测试槽,在(23±1)℃下恒温 1 h。
 - d) 电阻测量仪接通电源并调零。
 - e) 将测试夹板插入电阻测试槽中,稳定 3 min 后,测得溶液的电阻值 R_0 。
 - f) 将夹有待测样品的测试夹板插入电阻测试槽中,稳定 3 min 后,测得试样和溶液的总电阻值 R_1 。

3.3.8.4 数据处理

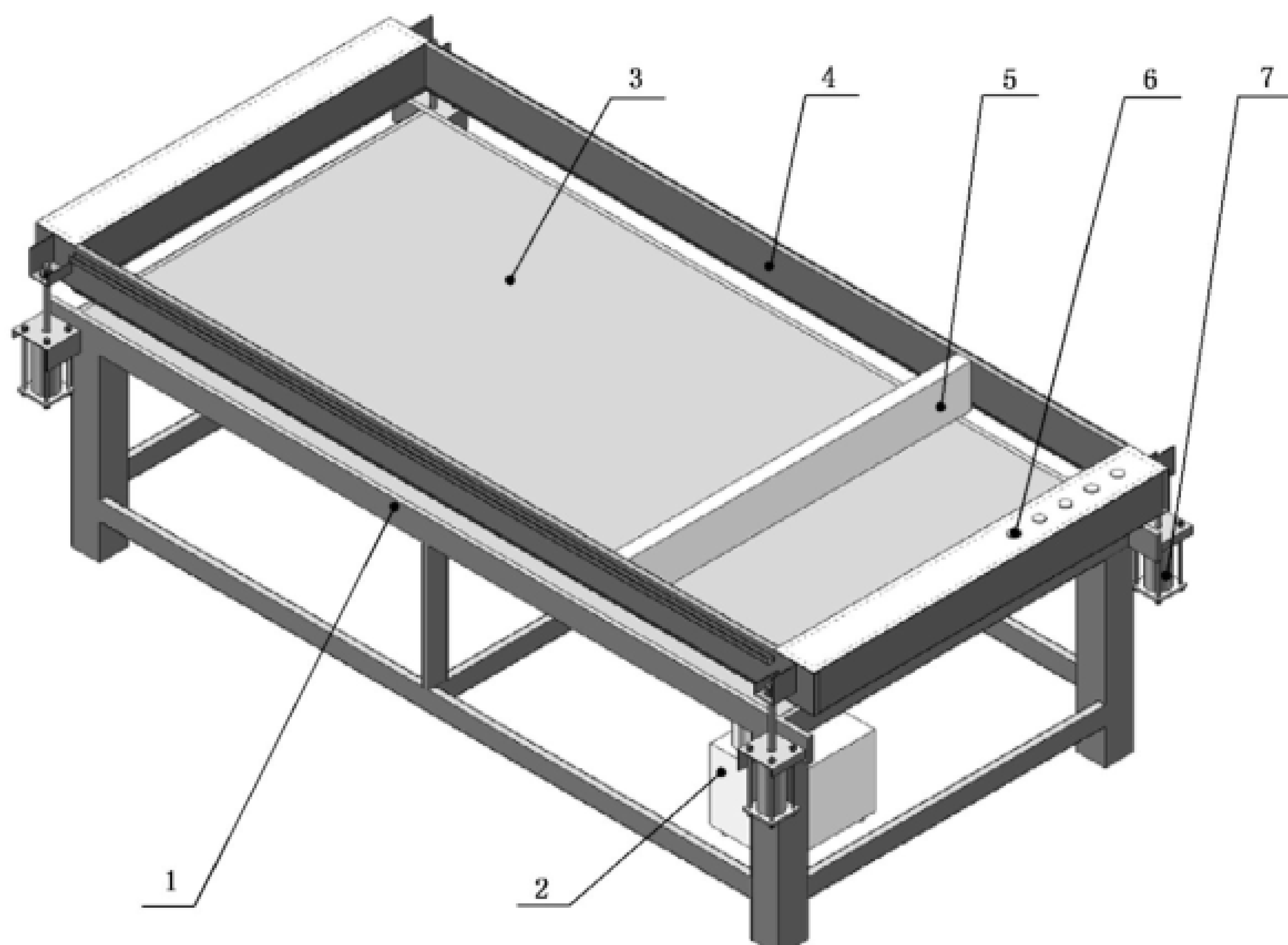
面电阻 $R_A(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 按式(8)计算:

$$R_A = (R_1 - R_0) \times S \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- R_1 ——试样与溶液的总电阻值,单位为欧姆(Ω);
 - R_0 ——溶液的电阻值,单位为欧姆(Ω);
 - S ——氯碱离子膜试样的测试面积,单位为平方厘米(cm^2),本测试方法中 S 为 10.0 cm^2 。
- 计算结果有效数字均保留到小数点后两位,取 5 张试样测定结果的算术平均值。

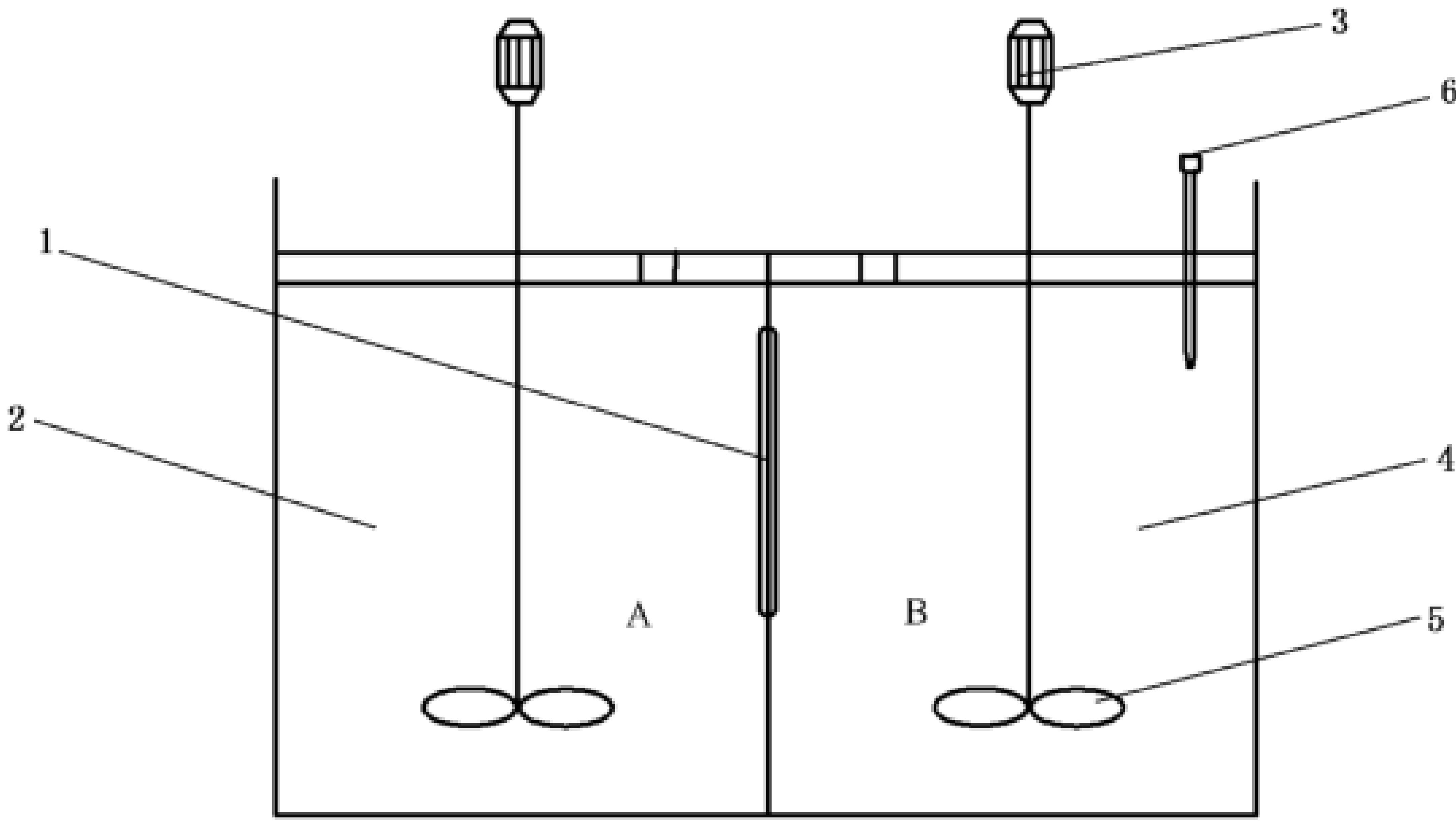
附 录 A
(资料性附录)
氯碱离子膜用气密性检测仪装置示意图



- 说明：
- 1——检测平台；
 - 2——真空泵；
 - 3——氯碱离子膜；
 - 4——上部密封框架；
 - 5——可移动传感器；
 - 6——控制按钮；
 - 7——升降装置。

图 A.1 氯碱离子膜用气密性检测仪装置示意图

附 录 B
(资料性附录)
溶质扩散系数测定装置示意图



说明：
1——氯碱离子膜试样；
2——氯化钠溶液；
3——电机；
4——水；
5——搅拌桨；
6——电导电极。

图 B.1 溶质扩散系数测定装置示意图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
氯碱工业用全氟离子交换膜 测试方法
GB/T 30296—2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

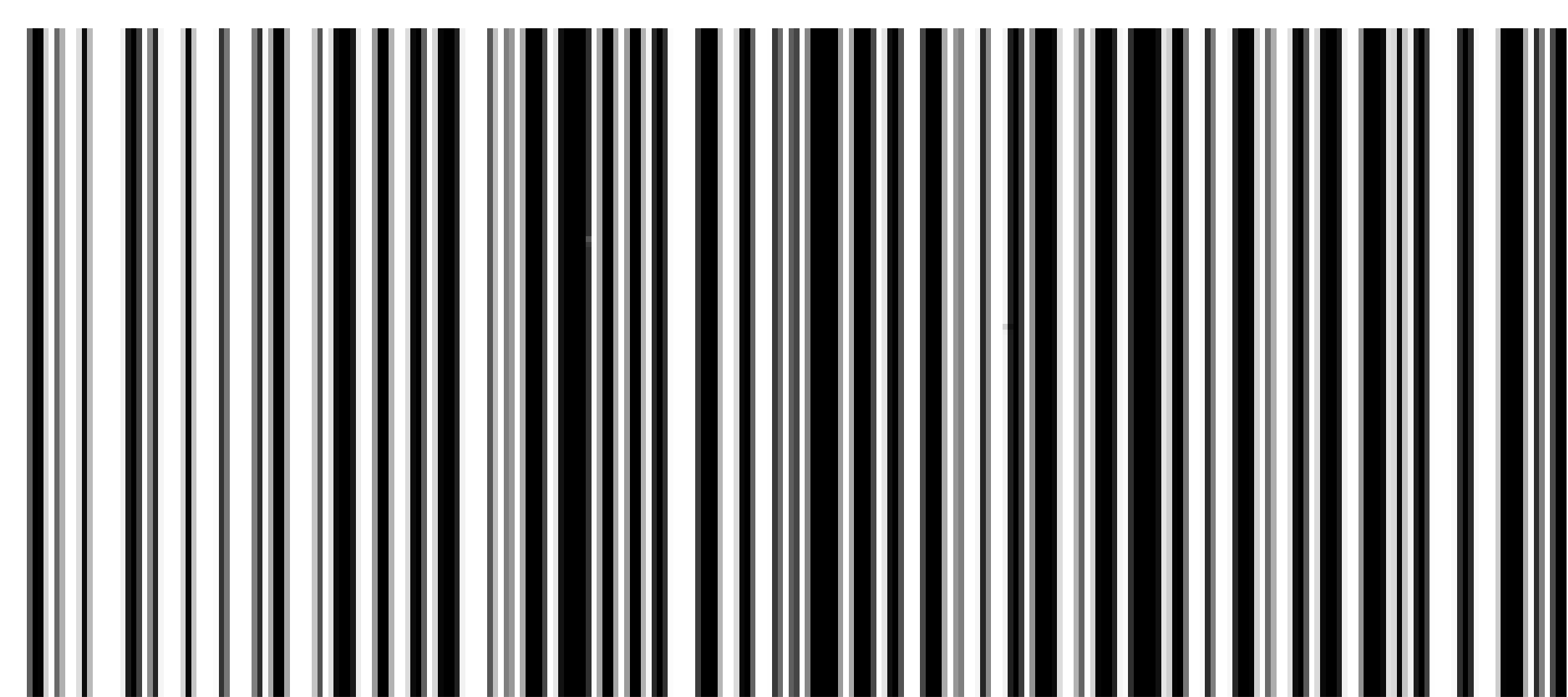
010-68522006

2014年4月第一版

*

书号: 155066 · 1-48606

版权专有 侵权必究



GB/T 30296-2013