

团 体 标 准

T/SDMS 010—2024

制备四甲基氢氧化铵用全氟离子交换膜

Perfluorinated ion exchange membrane for producing TMAH

2024-06-12 发布

2024-07-12 实施

山东省膜学会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山东东岳高分子材料有限公司提出。

本文件由山东省膜学会归口。

本文件起草单位：山东东岳高分子材料有限公司、山东东岳未来氢能材料股份有限公司、山东理工大学、聊城大学、淄博市计量技术研究院、淄博市标准化研究院、渤海石油装备（天津）新世纪机械制造有限公司、华北电力大学、山东森荣新材料股份有限公司、信联电子材料科技股份有限公司。

本文件主要起草人：张永明、王丽、孟秀霞、丁磊、张志宁、高涛、薛洁、陈晓红、胥平、杨杰、陈越、张宪玺、杨春雷、孔星、薛帅。

制备四甲基氢氧化铵用全氟离子交换膜

1 范围

本文件规定了制备四甲基氢氧化铵（TMAH）用全氟离子交换膜（以下简称“全氟离子交换膜”）的规格、技术要求、试验方法、检验规则以及标签、标志、随行文件、包装、运输和贮存等内容。

本文件适用于电解法制备 TMAH 的增强型全氟离子交换膜。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 191 包装储运图示标志

GB/T 454 纸 耐破度的测定

GB/T 1040.3—2006 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 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 30295 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 氯碱工业用全氟离子交换膜 应用规范

3 术语和定义

GB/T 30295 和 GB/T 30297 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

溶胀率 swelling rate

样品在一定的温湿度条件下浸泡一段时间后，相对于干膜状态下，其横向、纵向和厚度方向（记为Z轴方向）的尺寸变化率。

4 规格

全氟离子交换膜常用规格如表 1 所示。

表 1 全氟离子交换膜常用规格

单位为毫米

型号	长度（横向）	宽度（纵向）
H1	1250	2380
H2	1350	1220
H3	940	1800
H4	950	890

表 1 全氟离子交换膜常用规格（续）

单位为毫米

型号	长度（横向）	宽度（纵向）
H5	500	300
注：特殊规格由供需双方协商，合同为准。		

5 技术要求

5.1 外观要求

5.1.1 全氟离子交换膜表面应平整无折痕、无机械损伤、肉眼可见无色差、杂质点等，表面文字及图案标识应清晰完整。

5.1.2 增强网布应无脱离现象。

5.2 尺寸允许偏差

全氟离子交换膜的尺寸允许偏差应符合表 2 的要求。

表 2 尺寸允许偏差

单位为毫米

项 目	要求
长度	±20
宽度	±20
对角线	±30

5.3 理化指标

全氟离子交换膜的理化指标应符合表 3 的要求。

表 3 理化指标

项 目	要求
针孔	无针孔
拉伸强度/MPa	横向≥30.00
	纵向≥30.00
耐撕裂性/N	横向≥12.00
	纵向≥15.00
耐破度/MPa	≥0.80
耐碱强度保持率/%	横向≥85.00
	纵向≥75.00
溶胀率（23℃±2℃，介质为纯水）/%	横向≤2.00
	纵向≤3.00
	厚度≤5.00

表 3 理化指标 (续)

项 目	要求
面电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	≤ 300.00
电流效率/%	≥ 75.00

6 试验方法

6.1 外观检验

将全氟离子交换膜取出并平铺在检测平台上, 在自然光或 40 W 日光灯下目视检验。

6.2 尺寸允许偏差

按照 GB/T 30296—2013 中 3.2 规定的方法进行。

6.3 物理性能测试

6.3.1 针孔检测

按照 GB/T 30296—2013 中 3.2 规定的方法进行。

6.3.2 拉伸强度

按 GB/T 1040.3—2006 中 6.1.1 规定的方法制备 2 型试样并测试试样的拉伸强度, 横向和纵向样品各 10 个。最终结果以横向、纵向拉伸强度的平均值表示。

6.3.3 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, 横向和纵向样品各 10 个。最终结果以横向、纵向拉伸强度的平均值表示。

6.3.4 耐破度

按 GB/T 454 规定的方法进行。

6.3.5 耐碱强度保持率

6.3.5.1 测试仪器

电子万能试验机: 精度 0.01 N;
恒温水浴锅: 精度为 0.5 °C。

6.3.5.2 样品制备

按如下步骤制备样品:

- 随机抽取一批产品, 裁切一块样品, 尺寸为 500 mm (纵向) × 1000 mm (横向), 取样位置与产品边缘距离不小于 30 cm。
- 将样品沿着纵向方向裁切为两条尺寸为 250 mm (纵向) × 500 mm (横向) 的样品, 标记为 I 号和 II 号。
- 将样品沿着横向方向裁切为两条尺寸为 250 mm (纵向) × 500 mm (横向) 的样品, 标记为 III 号和 IV 号。

6.3.5.3 测试步骤

测试步骤如下：

- a) I号样品和III号样品在温度为23℃±2℃，相对湿度为(50±5)%的环境中放置24h。按本文件中6.3.2的规定分别测试试样在纵向和横向方向的拉伸强度 δ_I 和 δ_{III} 。
- b) II号样品和IV号样品在温度为70℃±1℃,25%质量百分比浓度的TMAH溶液中处理24h后，在去离子水中充分冲洗至洗液中性，使用滤纸充分擦净表面明水，在50℃烘箱中干燥30min，放置在温度为23℃±2℃，相对湿度为(50±5)%的环境中静置12h。按本文件中6.3.2的规定分别测试试样在纵向和横向方向的拉伸强度 δ_{II} 和 δ_{IV} 。

6.3.5.4 结果计算

$$\eta_1 = \frac{\delta_{II}}{\delta_I} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- η_1 ——纵向方向耐碱强度保持率，单位为%；
- δ_{II} ——II号样品拉伸强度，单位为兆帕（MPa）；
- δ_I ——I号样品拉伸强度，单位为兆帕（MPa）。

$$\eta_2 = \frac{\delta_{IV}}{\delta_{III}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- η_2 ——横向方向耐碱强度保持率，单位为%；
- δ_{IV} ——IV号样品拉伸强度，单位为兆帕（MPa）；
- δ_{III} ——III号样品拉伸强度，单位为兆帕（MPa）。

6.3.6 溶胀率

6.3.6.1 测试仪器

- 测厚仪：精度0.1μm；
- 温度计：量程0℃~100℃，精度0.1℃；
- 游标卡尺：精度0.02mm；
- 恒温水浴锅：精度0.5℃。

6.3.6.2 样品制备

按以下步骤制备样品：

- a) 随机抽取一批产品，裁切一块样品，尺寸为300mm（纵向）×100mm（横向），取样位置与产品边缘距离不小于30cm，样品表面无褶皱、缺陷和破损。
- b) 将样品沿着横向方向裁切为三个尺寸为100mm（纵向）×100mm（横向）的样品，标记为1号、2号和3号。

6.3.6.3 测试方法

测试步骤如下：

- a) 将样品在温度为23℃±2℃，相对湿度为(50±5)%的恒温恒湿环境中放置12h。
- b) 在上述恒温恒湿环境中，用测厚仪测试每个样品的厚度 d_0 ，用游标卡尺测定每个样品的横向方向和纵向方向边长，分别记为 $L_{0\text{横向}}$ 和 $L_{0\text{纵向}}$ 。

- c) 将样品放入 $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 保持时间至少 2 h。
- d) 将样品平稳地从恒温水浴中取出, 将其平铺于测量平台, 并迅速测量其横向方向和纵向方向尺寸, 记为 $L_{1\text{ 横向}}$ 和 $L_{1\text{ 纵向}}$, 用测厚仪测量其 Z 轴方向的厚度 d_1 。

注: 恒温水浴中的水, 为二级纯水。全氟阳离子交换膜在纯水及其他介质中的温度-溶胀率曲线见附录。

6.3.6.4 结果计算

根据样品横向和纵向边的尺寸数据, 按照公式 (3)、公式 (4) 和公式 (5) 计算样品的横向、纵向和 Z 轴方向溶胀率:

$$\eta_{\text{横向}} = (L_{1\text{ 横向}} - L_{0\text{ 横向}}) / L_{0\text{ 横向}} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

式中:

$\eta_{\text{横向}}$ ——横向溶胀率, 单位为%;

$L_{1\text{ 横向}}$ ——浸泡后样品的横向方向尺寸, 单位为毫米(mm);

$L_{0\text{ 横向}}$ ——样品横向方向的初始尺寸, 单位为毫米(mm)。

$$\eta_{\text{纵向}} = (L_{1\text{ 纵向}} - L_{0\text{ 纵向}}) / L_{0\text{ 纵向}} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

式中:

$\eta_{\text{纵向}}$ ——纵向溶胀率, 单位为%;

$L_{1\text{ 纵向}}$ ——浸泡后样品的纵向方向尺寸, 单位为毫米(mm);

$L_{0\text{ 纵向}}$ ——样品纵向方向的初始尺寸, 单位为毫米(mm)。

$$\eta_d = (d_1 - d_0) / d_0 \times 100\% \dots \dots \dots (5)$$

式中:

η_d ——Z 轴方向溶胀率, 单位为%;

d_1 ——浸泡后样品的厚度尺寸, 单位为微米 (μm);

d_0 ——样品的初始厚度尺寸, 单位为微米 (μm)。

计算 3 个样品的算术平均值作为最终测试结果。

6.3.7 面电阻

按照 GB/T 30296—2013 中 3.3.8 规定的方法进行。

6.3.8 电流效率

6.3.8.1 测试仪器

钳形电流表: 精度 0.01A;

分析天平: 精度为 0.0001 g。

6.3.8.2 样品制备

随机抽取一批产品, 裁切一块样品, 尺寸为 30 mm (纵向) \times 30 mm (横向), 取样位置与产品边缘距离不小于 30 cm。

6.3.8.3 测试步骤

测试步骤如下：

- 运行前，全氟离子交换膜阳极侧注入质量百分比浓度 21% 的四甲基碳酸氢铵溶液，阴极侧注入质量百分比浓度 25% 的 TMAH 溶液。
- 开车时初始电流密度小于 1.0 kA/m^2 时，应在 30min 内升到目标电流。
- 当有电流通过全氟离子交换膜时，阳极侧溶液浓度应为 15%~21%、温度应为 $30 \text{ }^\circ\text{C} \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ；阴极侧溶液浓度应为 23%~26%、温度应为 $30 \text{ }^\circ\text{C} \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 通过全氟离子交换膜的电流方向应从阳极侧到阴极侧，运行电流密度应不高于 3 kA/m^2 。
- 阴极液浓度通过高位槽进行调整。浓度稳定后，收集 3h 阴极液，通过分析天平称重 Q_r 。
- 运行前/中，全氟离子交换膜应始终保持湿润。

6.3.8.4 结果计算

$$\eta_1 = \frac{Q_r}{Q_t} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

η_1 ——阴极碱电流效率，单位为%；

Q_r ——运行时间内折 100%TMAH 实际产量，单位为克(g)；

Q_t ——运行时间内折 100%TMAH 理论产量，单位为克(g)。

$$Q_t = \frac{K \times t \times I}{c} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

Q_t ——运行时间内折 100%TMAH 理论产量，单位为克(g)；

K ——TMAH 电化学当量，取值 3.401，单位为 $\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$ ；

t ——阴极液收集时间，单位为小时 (h)；

I ——电流，单位为安培(A)；

c ——实测阴极液质量百分浓度，单位为%。

7 检验规则

7.1 组批

用同一批次树脂、同一工艺条件制成的同一类型、同一规格的全氟离子交换膜为一批。

7.2 抽样方案

外观及尺寸偏差检测项目从每批产品中任取三张；理化指标检验项目从外观及尺寸偏差合格的产品中随机抽取一张。

7.3 合格的判定

7.3.1.1 外观和尺寸偏差按 5.1 和 5.2 进行判定。理化指标应全部满足 5.3 的要求。

7.3.1.2 外观或尺寸偏差不符合本文件要求，判定该样品不合格，从批中剔除。

7.3.1.3 理化指标如有一项不符合本文件要求时，重新在该批次剩余产品中抽取样本对不符合项进行复检，复检合格，判该批产品合格，复检不合格，则判该批产品不合格。

7.3.1.4 理化指标有两项以上不符合本文件要求时，判该批产品不合格。

8 标签、标志和随行文件

8.1.1 标签

产品的内包装上应粘贴清晰的标签，内容包括：

- a) 产品名称；
- b) 规格型号；
- c) 执行标准编号；
- d) 数量；
- e) 生产单位名称；
- f) 地址；
- g) 生产日期或批号。

8.1.2 标志

产品的外包装上应有牢固清晰的标志，标明产品名称及“禁止翻滚”、“怕晒”、“怕雨”等储运标志，储运标志应符合 GB/T 191 的规定。

8.2 随行文件

随行文件应包含产品合格证和检测报告。

检测报告的内容包括：报告日期；产品名称；牌号；规格；数量；批号；执行标准；检验项目；检验结果；检验人员。

8.3 包装

8.3.1 内包装

8.3.1.1 全氟离子交换膜缠绕包装，将膜缠绕在中心 PVC 塑料直管中部，封装在聚乙烯袋中，直管两端使用环状泡沫固定。将以上装置放置在 PVC 筒中，PVC 盖封口，黑色胶带固定，桶内剩余空间使用圆柱型泡沫填充，防止膜在桶内晃动。

8.3.1.2 中心 PVC 直管应整根、无接缝，不得有弯曲。

8.3.1.3 PVC 筒表面标明产品名称、规格、注意事项。

8.3.2 外包装

全氟离子交换膜宜按 30 筒/箱的规格装箱，密封好，防止损坏产品。

8.4 运输

产品在运输过程中膜辊轴两端应进行限位处理，避免运送过程全氟离子交换膜层间滑移，做好防护，禁止受潮，禁止竖立放置。

8.5 贮存

产品贮存于阴凉、通风、干燥的仓库中，防止日光直接照射，隔绝火源，远离高温热源，严禁雨淋，并应防静电贮存。

参考文献

- [1] GB/T 1040.1—2018 塑料 拉伸性能的测定 第1部分：总则
 - [2] GB/T 20042.3—2009 质子交换膜燃料电池 第3部分：质子交换膜测试方法
 - [3] GB/T 2918—2018 塑料 试样状态调节和试验的标准环境
 - [4] GB/T 35748—2017 聚四氟乙烯长丝
-