

УДК 541.64:539.2

**СТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН
И ИХ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ**

**Тверской В. А., Семенов В. И., Шевлякова Н. В.,
Бузин А. В., Замыслов Р. А., Добров И. В.,
Праведников А. Н.**

Исследовано влияние структуры сульфокатионитовых мембран в H^+ -форме, полученных сульфированием серной и хлорсульфоновой кислотами пленок ПЭНП с привитым ПС, на проницаемость через них двуокиси углерода. При сульфировании серной кислотой мембрана превращается из однослойной гидрофобной сначала в трехслойную и при полном сульфировании в однослойную гидрофильную, что отражается на характере изменения проницаемости этих мембран. Зависимость проницаемости от содержания привитого ПС, определяющего максимальную концентрацию сульфокислотных групп, имеет S-образный характер и хорошо описывается в рамках теории перколяции. Показана определяющая роль непрерывной фазы воды, сформированной из гидратных оболочек сульфокислотных групп, на транспорт двуокиси углерода.

Ионитовые мембраны представляют собой интересный объект для разделения газовых смесей, в частности выделения двуокиси углерода, что связано с присутствием в их структуре не только ионных (полярных) групп, избирательно сорбирующих двуокись углерода [1], но и влаги. Так, сульфокатионитовые мембраны с высоким содержанием сульфокислотных групп во влажном состоянии эффективны для выделения двуокиси углерода из его смесей с азотом [2] и метаном [3]. В работах [4] показано, что проницаемость гидрофильных полимеров определяется их влагосодержанием. В многочисленных исследованиях структуры гидрофильной фазы сульфокатионитовых мембран типа нафион показано, что вода в них образует непрерывную фазу, по которой и осуществляется массоперенос [5, 6]. Ионные группы формируют гидратную оболочку, которая в зависимости от структурных особенностей полимера и концентрации ионных групп в нем образует дискретную или непрерывную фазу. Безусловно, что перенос в этих мембранах растворимых в воде газов, в том числе и двуокиси углерода, будет определяться структурой и свойствами этой фазы.

В настоящей работе исследовано влияние структуры и состава сульфокатионитовых мембран в H^+ -форме на их проницаемость Q по двуокиси углерода.

Мембраны получены сульфированием серной и хлорсульфоновой кислотами пленок (толщина 20 мкм) из ПЭНП с привитым ПС, равномерно распределенным по толщине. Синтез этих мембран описан в работах [7, 8]. Степень прививки Δp определяли как массу привитого ПС на 1 г ПЭ. Сульфирование хлорсульфоновой кислотой проводили при комнатной температуре по методике [9] и последующим гидролизом водой. Статическая обменная емкость (СОЕ) определена для мембран в H^+ -форме по 0,1 н. водному раствору едкого натра. Газопроницаемость исследовали хроматографическим методом на газовой смеси двуокись углерода — азот при 20° с отводом пенетранта гелием. Оба газовых потока имели относительную влажность 98%. Относительное электросопротивление определяли в 40%-ном водном растворе едкого кали по методике [10].

При сульфировании пленок ПЭ с привитым серной и хлорсульфоновой кислотами реализуется различное распределение ионных групп по толщине

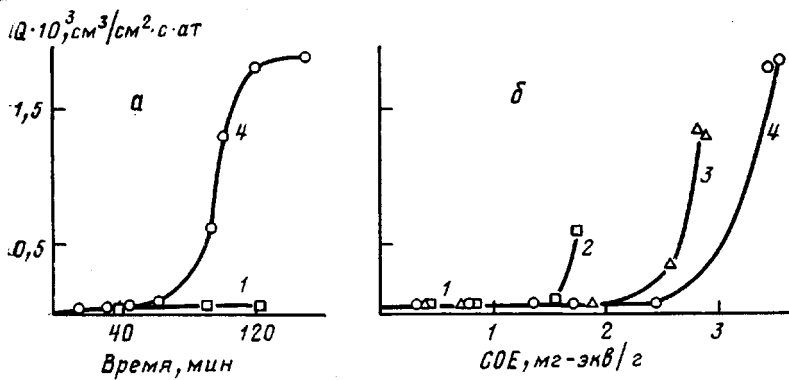


Рис. 1. Зависимость Q от времени сульфирования серной кислотой (а) и концентрации сульфокислотных групп (б) для мембран с Δr : 9 (1), 51 (2), 85 (3) и 112% (4)

не мембраны. Если сульфирование серной кислотой лимитируется ее диффузией в пленку и, начинаясь на поверхности мембраны, фронтом продвигается в глубь образца [7], сульфирование в растворе хлорсульфоновой кислоты, в котором набухает как ПЭ, так и ПС, проходит во всем объеме образца [9]. В первом случае в процессе сульфирования мембрана превращается из однослойной гидрофобной сначала в трехслойную: с наружными гидрофильными сульфированными слоями и внутренним гидрофобным несulfированным, и, наконец, в полностью сульфированную гидрофильную однослойную мембрану. Во втором распределение ионных групп целиком определяется распределением ПС в объеме пленки ПЭ.

Рассмотрим, как изменения в структуре мембраны при сульфировании серной кислотой отражаются на ее газопроницаемости. Из рис. 1, а видно, что при низких степенях сульфирования (малом времени сульфирования) Q практически не изменяется по мере сульфирования и соизмерима с Q исходной несulfированной пленки. Для мембраны с высоким содержанием ПС (кривая 4) лишь при глубоком сульфировании, когда исчезает несulfированный гидрофобный слой (что подтверждается фотографиями сколов пленок), Q резко возрастает. Такой характер зависимости проницаемости от глубины сульфирования хорошо описывает модель многослойной мембраны [11]. Поток газа через n -слойную мембрану при отсутствии сопротивления межфазных граничных слоев равен

$$\frac{l_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{l_i}{P_i}, \quad (1)$$

где l_i — толщина слоев; $l_{\text{общ}}$ — толщина мембраны; $P_{\text{общ}}$ — эффективный коэффициент проницаемости многослойной мембраны; P_i — коэффициенты проницаемости каждого слоя. Для рассматриваемого случая трехслойной мембраны с наружными идентичными по свойствам сульфированными слоями и внутренним несulfированным уравнение (1) преобразуется

$$P_{\text{общ}} = \frac{l_{\text{общ}} P_1 P_2}{2l_1 P_2 + l_2 P_1},$$

где индексы 1 и 2 относятся к параметрам сульфированного и несulfированного слоев соответственно. Если слои имеют соизмеримые толщины, а их коэффициенты проницаемости существенно различаются (у набухшего в воде сульфированного слоя много выше, чем у гидрофобного не-

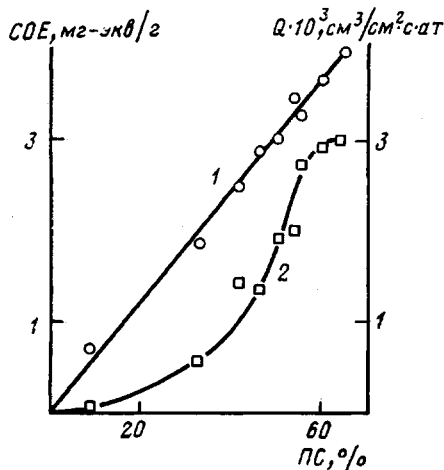


Рис. 2

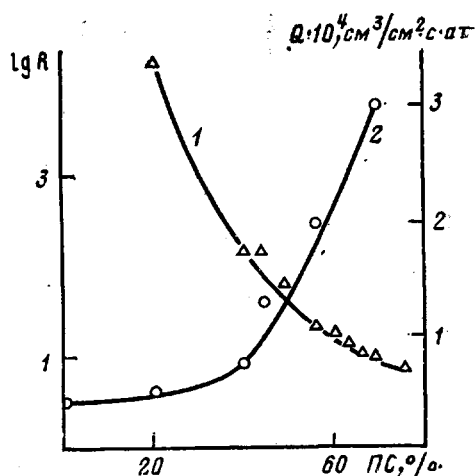


Рис. 3

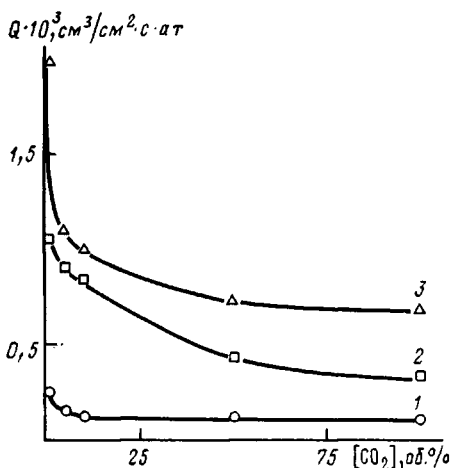


Рис. 4

Рис. 2. Влияние содержания привитого ПС на COE (1) и Q (2) мембран, сульфированных серной кислотой

Рис. 3. Зависимость относительного сопротивления (1) и Q (2) мембран, сульфированных хлорсульфоновой кислотой, от содержания привитого ПС

Рис. 4. Влияние состава газовой смеси на Q мембран с Δp : 26 (1), 80 (2) и 198% (3). Сульфирование хлорсульфоновой кислотой

сульфированного), имеем

$$P_{\text{общ}} = \frac{l_{\text{общ}}}{l_2} P_2$$

и

$$Q = \frac{P_2}{l_2},$$

т. е. до тех пор, пока в мембране сохраняется многослойная структура, Q такой мембраны определяется Q несulfированного слоя из ПЭ с привитым ПС. Из рис. 1 также видно, что для образца с низким содержанием ПС (кривая 1) не наблюдается аналогичного увеличения Q даже при прохождении фронта сульфирования через всю толщину мембраны (около 90 мин) и достижении максимальной степени сульфирования, т. е. проницаемость такого типа мембран определяется как распределением, так и концентрацией сульфокислотных групп. Поэтому мембраны с одинаковым содержанием сульфокислотных групп, но различным их распределением по толщине имеют существенно различную проницаемость. Из рис. 1, б видно, что область увеличения Q , соответствующая прохождению фронта сульфирования через всю толщину мембраны, по мере увеличения содержания привитого ПС смещается в область больших величин COE , характеризующих концентрацию сульфокислотных групп в

мембране. Как отмечено выше, у мембраны с низким содержанием ПС ($\Delta r=9\%$) даже при максимальных степенях сульфирования не происходит увеличения Q .

Поскольку максимальная СОЕ определяется величиной Δr ПС, интересно рассмотреть зависимость Q от содержания привитого ПС. Из рис. 2 видно, что если СОЕ линейно возрастает с увеличением доли ПС в сополимере, рост Q отстает от увеличения числа сульфокислотных групп в сополимере для мембран с низким содержанием ПС. Такие S-образные кривые зависимости проницаемости от состава характерны для смесей полимеров, блок- и привитых сополимеров, где имеются две фазы с различной проницаемостью, и хорошо описываются в рамках теории перколяции [12]. При максимальных степенях сульфирования увеличение Q соответствует содержанию ПС, при котором в мембране реализуется непрерывная гидрофильная фаза сульфированного ПС и формируются сплошные пути «транспорта». Именно с формированием этой сплошной фазы связано изменение электрического сопротивления ионообменных мембран. Поэтому переход от низко- к высокопроницаемым мембранам и реализация в них высокой электропроводности должны наблюдаться при одинаковых пороговых содержаниях ПС. Это хорошо видно на мембранах, сульфированных хлорсульфоновой кислотой, в которых сульфокислотные группы распределены по всей толщине мембраны, и их концентрация определяется лишь Δr ПС (рис. 3) (Q этих мембран измерена при относительной влажности газов 92%). Выше критического содержания ПС ($\sim 40\%$) концентрация сульфокислотных групп такова, что формирующиеся вокруг них гидратные оболочки образуют непрерывную фазу.

Таким образом, сульфокатионитовые мембраны в набухшем состоянии можно рассматривать как «квазиджидкие», где массоперенос осуществляется по фазе сорбированной воды. Удаление же воды из полимера (подачей в испытательную ячейку сухих газов) приводит к разрушению этой сплошной фазы и, как следствие, уменьшению Q до величин менее $0,5 \cdot 10^{-5}$ см³/см²·с·ат. Более того, влага в мембране является транспортной добавкой, которая избирательно сорбирует и переносит двуокись углерода. Последнее подтверждается зависимостью Q от концентрации двуокиси углерода в газовой смеси. При уменьшении содержания в смеси двуокиси углерода наблюдается увеличение его проницаемости (рис. 4). Очевидно, что повышение Q связано с избирательной сорбцией последнего из газовой смеси на поверхности мембраны в соответствии с моделью двойной сорбции и его транспортом в связанном виде [13]. При высоких парциальных давлениях двуокиси углерода происходит насыщение им сорбированной влаги, выполняющей роль сорбционных центров.

Из рассмотренного материала видно, что проницаемость гетерогенных многофазных мембран определяется не только концентрацией каждой из фаз, но и их распределением в объеме мембраны. Кроме того, для полимеров, способных избирательно сорбировать один из компонентов газовой смеси, лишь исследования в условиях, максимально приближенных к реальным режимам работы мембраны, могут быть использованы при определении параметров газопереноса — коэффициентов проницаемости и селективности. Величины этих параметров изменяются в зависимости от условий испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артюшин Г. А., Валькова А. К., Чистякова А. В. Ионообменные материалы для очистки газов. Сер. Пластические массы и синтетические смолы: Обзор. информ. М., 1981.
2. Le Blanc O. H., Ward W. J., Matson S. R., Kimura S. G. // J. Membrane Sci. 1980. V. 6. № 3. P. 339.
3. Way J. D., Noble R. D., Reed D. L., Ginley G. M. // AIChE J. 1987. V. 33. № 3. P. 480.
4. Rejojo M. F., Leong F.-L. // J. Membrane Sci. 1979. V. 4. № 3. P. 415.
5. Тимашев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 930.
6. Hsu W. J., Gierke T. D. // J. Membrane Sci. 1983. V. 13. № 3. P. 307.
7. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Шифрина Р. Р., Александрова Л. Б., Теерской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 590.

8. Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Лузина Н. Н., Семенов В. И., Шифрина Р. Р., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 313.
9. Васильев А. А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот (сульфокислотных понитов). Л., 1971. С. 300.
10. Животинский П. Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л., 1978. С. 72.
11. Ежов В. К., Кушнарев С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 118.
12. Tanioka A., Tazaki S., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromolekul. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 8. S. 585.
13. Petropoulos J. H. // Adv. Polymer Sci. 1985. V. 64. P. 93.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.VII.1987

Обнинский филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

STRUCTURE OF STRUCTURE-INHOMOGENEOUS SULFOCATION-EXCHANGER MEMBRANES AND THEIR GAS PERMEABILITY

Tverskoi V. A., Semenov V. I., Shevlyakova N. V., Buzin A. V.,
Zamsllov R. A., Dobrov I. V., Pravednikov A. N.

Summary

Influence of the structure of sulfocation-exchanger membranes in the H⁺ form obtained by sulfuration of LDPE films with grafted PS with sulfuric and chlorosulfuric acids on permeability for CO₂ has been studied. Sulfuration with the sulfuric acid results in the transformation of the membrane from the one-layer hydrophobic one firstly into the three-layer one and after complete sulfuration into the one-layer hydrophilic one. These transformations change the permeability of membranes. The dependence of permeability on the grafted PS content affecting the maximal concentration of sulfoacidic groups has the S-like character and is well described in the framework of the percolation theory. The effect of the continuous aqueous phase formed from hydrate cells of sulfoacidic groups on the transport of CO₂ is shown.