

УДК 541(64+183.12)

© 1990 г. В. П. Будтов, Н. Н. Моргунов, А. И. Сухов

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В СУЛЬФОФТОРИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

Измерена подвижность ионов $\kappa \cdot 10^7$ ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) в сульфофторированных ионообменных мембранах при наличии электрического поля. Для Na^+ она равна 0,25–2,8, для H_3O^+ 0,5–6,0, для OH^- 2–16 при изменении эквивалентной массы от 1350 до 1820 г/моль. Характер изменения подвижности ионов описывается с помощью моделей свободного объема и рыхлого кристалла. Обе модели правильно описывают характер изменения подвижности, но модель рыхлого кристалла учитывает особенности структуры полимера и природы иона.

Вопросам переноса вещества в полимерных ионообменных мембранах уделяют большое внимание [1–3]. Высказаны гипотезы по интерпретации экспериментальных закономерностей [1–4]. Однако исследователи в основном обсуждают вопрос о диффузии нейтральных молекул и ионов в мембранах, т. е. о движении частиц под действием градиента концентрации в отсутствие внешнего электрического поля. Подвижность ионов κ ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) в присутствии внешнего электрического поля изучена недостаточно. В то же время такие основные свойства ионообменных мембран, как селективность и удельное сопротивление ρ_v , определяются именно величиной электрической подвижности ионов. Например, для ионов двух типов — катионов и анионов одинаковой массы — выход по току η (как мера селективности) и ρ_v выражается как

$$\frac{\eta}{1-\eta} = \frac{n^+ \kappa^+}{n^- \kappa^-} \quad (1)$$

$$(\rho_v)^{-1} = e n^+ \kappa^+ \left(1 + \frac{n^-}{n^+} \cdot \frac{\kappa^-}{\kappa^+} \right) \quad (2)$$

В данной работе исследуются подвижности коионов и противоионов в сульфофторированных мембранах МФ4СК.

Исследовали катионообменные сульфофторированные мембранны типа МФ4СК с эквивалентными массами от 1350 до 1820 г/моль (обменные емкости 0,74–0,55 мг·экв/г). Степень кристалличности X измеряли методом рентгеноструктурного анализа с точностью $\pm 0,01$. Влагоемкость W_b (г $\text{H}_2\text{O}/\text{г полимера}$) измеряли гравиметрически. В табл. 1 приведены соответствующие данные.

Подвижность ионов определяли методом радиоактивных индикаторов [5]. Для определения подвижности ионов приготавливали анолит ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) и католит ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$) концентрацией 20 вес.%. В него вводили радиоактивный препарат с меченными Na^+ и H^+ с начальной активностью электролита $(1-2) \cdot 10^6$ Бк/г. Таким образом, согласно схеме диссоциации, можно наблюдать перенос ионов Na^+ , H_3O^+ и OH^- под действием электрического поля. Электролиз проводили при плотности тока 0,2 А/см², толщина мембранны 100–300 мкм, температура электролиза 85°, электроды вертикальные, никелевые, удельные электропроводности аналита и католита $\sim 1,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по подвижности ионов Na^+ , H_3O^+ , OH^- , выход по току η исследованных образцов и удельная электропроводность мембран $\gamma_m = (\rho_v)^{-1}$.

Между степенью кристалличности и влагоемкостью по полученным данным для исследованной серии образцов существует соответствие

$$W_b = 0,252 - 0,479X \quad (3)$$

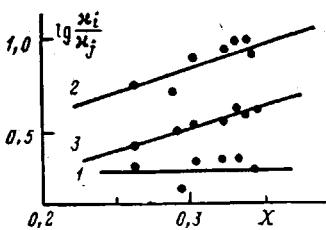


Рис. 1

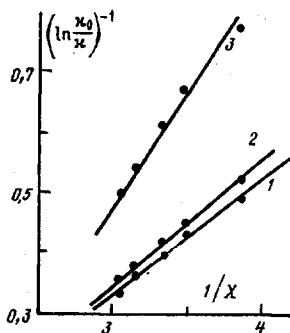


Рис. 3

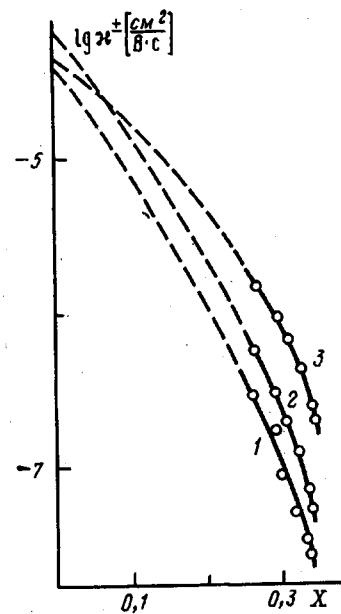


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{x_i}{x_j}$ от степени кристалличности X :

$$\lg \frac{x(\text{Na}^+)}{x(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (1); \quad \lg \frac{x(\text{OH}^-)}{x(\text{Na}^+)} \quad (2); \quad \lg \frac{x(\text{OH}^-)}{x(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (3)$$

Рис. 2. Зависимость $\lg x$ от X для Na^+ (1), H_3O^+ (2) и OH^- (3)

Рис. 3. Зависимость $\left(\ln \frac{x_0}{x} \right)^{-1}$ от X (по уравнению (7)) для Na^+ (1), H_3O^+ (2) и OH^- (3)

Поэтому в дальнейшем будем рассматривать только зависимость x от степени кристалличности.

Из полученных данных видно, что величины x лежат в пределах от $2 \cdot 10^{-8}$ до $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. При этом наиболее подвижны кононы OH^- , наименее — противоионы Na^+ , разница составляет 5—8 раз.

С ростом степени кристалличности (уменьшение влагоемкости) x уменьшается. На рис. 1 приведены зависимости $\lg (x_i/x_j)$ как функции степени кристалличности. Видно, что различие $x(\text{Na}^+)$ и $x(\text{H}_3\text{O}^+)$ практически не зависит от X , в то время как величины $\lg \frac{x(\text{OH}^-)}{x(\text{Na}^+)}$ и $\lg \frac{x(\text{OH}^-)}{x(\text{H}_3\text{O}^+)}$ растут с увеличением X и в исследованной области зна-

чений X подчиняются эмпирическим соотношениям $(0,1+2,5X)$ и $(-0,2+2,5X)$. Таким образом, увеличение степени кристалличности не оказывается на соотношении подвижностей катионов, в то время как различие в подвижностях катионов и анионов возрастает. Как следствие этого селективность мембранны также возрастает (табл. 1).

Прежде чем перейти к детальному анализу данных, рассмотрим количественное соотношение подвижностей ионов в мемbrane, в воде и в ПТФЭ. Величина $x(\text{Na}^+)$ в воде составляет $5,19 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ($D=1,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) [1]. Отношение $x/D=39$, что соответствует уравнению Нернста — Эйнштейна (подвижность диффузионная равна подвижности электрической). Коэффициент диффузии молекул в воде равен $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$,

Таблица 1

Свойства сульфофтотированного сополимера, подвижность ионов и электрохимические характеристики катионообменных мембран

μ , г/моль	X	W_B , г/г	$\kappa \cdot 10^7$, см ² /В·с			η	$\gamma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
			Na ⁺	H ₃ O ⁺	OH ⁻		
1350	0,260	0,126	2,8	6,0	16	0,64	1,82
1450	0,290	0,115	2,0	3,0	10	0,72	1,67
1520	0,300	0,108	0,9	2,0	7	0,76	1,57
1620	0,320	0,101	0,5	1,2	4,5	0,79	1,43
1720	0,330	0,093	0,3	0,7	3,1	0,80	1,30
1740	0,335	0,090	0,3	0,5	2,5	0,81	1,28
1820	0,340	0,089	0,25	0,5	2,0	0,82	1,27

а в мембранах Нафцион — $2,6 \cdot 10^{-6}$ см²/с [2]. По другим данным $D(\text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+, \text{OH}^-)$ в мембранах Нафцион равны $(0,2-1) \cdot 10^{-5}$ см²/с. Таким образом, диффузия молекул воды и ионов в сульфофтотированных мембранах типа Нафцион в 3–10 раз меньше, чем в воде, т. е. диффузионная подвижность меняется незначительно при переходе от воды к такой полимерной мембране. Коэффициент диффузии ионов в ПТФЭ составляет $1 \cdot 10^{-8}$ см²/с [6]. Если считать справедливым для этой среды закон Нернста – Эйнштейна, то подвижность ионов в мембранах должна составлять $1 \cdot 10^{-5}$, а в ПТФЭ — $1 \cdot 10^{-8}$ см²/В·с. Однако наши данные показывают, что $\kappa = -10^{-6}-10^{-8}$ см²/В·с в мембранах, а согласно данным работы [7], в ПТФЭ $\kappa = 5 \cdot 10^{-14}$ см²/В·с.

Таким образом, результаты измерения подвижности свидетельствуют о невыполнении закона Нернста – Эйнштейна. На этот факт указывалось значительно ранее [8]. Это означает, что данные по диффузии ограниченно применимы при анализе электропропускания в ионообменных частично-кристаллических мембранах.

Перейдем теперь к попытке количественно описать зависимость κ от степени кристалличности (влагаемости) мембранны.

На рис. 2 приведены зависимости κ от X для изученных образцов. К сожалению, строение ионообменного сополимера позволяет получать образцы в ограниченном интервале значений X . Это затрудняет строгую количественную проверку имеющихся теоретических представлений. Поэтому рассмотрим адекватность данных для нескольких моделей.

Рассмотрим простейшую наиболее употребляемую модель: теорию «свободного объема» [9, 10]. В ней предполагается, что движение частиц происходит в результате спонтанного образования полости, в которую перемещается молекула. Вероятность образования полости определяется долей f свободного объема материала. Для частично кристаллического полимера считается, что перемещение происходит только по аморфной фазе, тогда как кристаллическая фаза полностью непроницаема. Поскольку подвижность в ПТФЭ (10^{-14} см²/В·с) значительно меньше измеренной для набухшего в воде материала, будем считать, что основной вклад в изменение величины f дает поглощенная мембраной вода. Тогда для f справедливо соотношение

$$f = f_0 [1 - X + \beta W_B], \quad (4)$$

где f_0 — доля свободного объема аморфного ПТФЭ; $\beta = (f_B - f_0)/f_0$ — численный коэффициент; f_B — доля свободного объема воды; слагаемое $(1-X)$ характеризует долю аморфной фазы в материале.

Для κ имеем

$$\kappa = A \cdot F(X) \exp \left(-\frac{B}{f} \right), \quad (5)$$

где A — численный коэффициент; $F(X)$ — формфактор, характеризующий эффект препятствия (для кристаллической фазы). В разных моделях $F \leq 1$. Рассмотрим случай $F=1$. С учетом соотношений (1) и (2) из урав-

Таблица 2

Параметры формулы (7)

Ион	$-\lg \kappa_0$	$\frac{2,3(1+0,252\beta)f_0}{B}$	$\frac{2,3(1+0,252\beta)^2f_0}{B(1+0,479\beta)}$	$\frac{1+0,252\beta}{1+0,479\beta}$	$\frac{B}{(1+0,252\beta)f_0}$	$\beta/\frac{B}{f_0}$
Na^+	4,5	0,25	0,195	0,78	9,2	1,82/13,4
H_3O^+	4,3	0,28	0,210	0,75	8,2	2,3/12,9
OH^-	4,4	0,53	0,340	0,64	4,4	6/11,1

нения (3) получим

$$-\ln \frac{\kappa}{A} = \frac{B}{f^0(1+0,252\beta-X-0,479\beta X)} \quad (6)$$

Введя величину κ_0 (подвижность в полностью аморфизованном и насыщенном водой ПТФЭ), соотношение (6) можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{\ln \frac{\kappa_0}{B}} = \frac{(1+0,252\beta)^2f_0}{B(1+0,479\beta)} \frac{1}{X} - \frac{(1+0,252\beta)f_0}{B} \quad (7)$$

Это соотношение позволяет по экспериментальным данным определить параметры B/β и β . Важнейшим здесь является получение величины κ_0 . Экстраполяция экспериментальных данных к $X=0$ не очень надежна (рис. 2). Однако фактически экстраполяция проводится не только по данным для конкретного вида ионов, но и с учетом их взаимосвязи (рис. 1) между ними¹.

На рис. 3 приведен пример обработки экспериментальных данных по соотношению (7), а в табл. 2 даны основные параметры этого соотношения. Видно, что таким образом получаются разумные значения β и B/β [9, 10]. Это свидетельствует о возможности применения модели свободного объема к анализу полученных данных.

Дополнительным свидетельством в пользу сделанного заключения является следующее. Из формул (6) и (7) имеем

$$\kappa_0 = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{f^0(1+0,252\beta)} \right] \quad (8)$$

Для чистого ПТФЭ $X \approx 0,6-0,7$; тогда можно рассчитать κ ПТФЭ, как

$$\kappa = A \exp \left[-\frac{B}{f_0(1-X)} \right], \quad (9)$$

т. е. в соответствии с данными табл. 2 $\lg(\kappa_{\text{ПТФЭ}}/\kappa_0) \approx 10-14$. Тогда $\lg \kappa_{\text{ПТФЭ}}$ может меняться в пределах $-14 \dots -18$, что попадет в интервал экспериментально наблюдаемых значений κ .

Величина $\kappa_0(\text{Na}^+) \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что в 10 раз меньше, чем $\kappa(\text{Na}^+)$ в воде. Такое соотношение также отвечает ожидаемому результату.

Таким образом, теория свободного объема позволяет разумно объяснить наблюдаемые зависимости κ от X (степени водопоглощения).

Модель свободного объема, однако, не позволяет понять различие между подвижностями катионов и противоионов. Существенным здесь является применение модели рыхлого квазикристалла [1]. Использование этой модели приводит для κ к соотношению

$$\kappa = \kappa_f \left(1 + \frac{\tau_0}{\tau_*} \right)^{-1}, \quad (10)$$

¹ В данной работе не проводится анализ моделей, а лишь рассматривается возможность описания с их помощью экспериментальных закономерностей. Учет взаимосвязи между ионами разного знака увеличивает объем экспериментальных данных, по которым проводится экстраполяция.

где κ_f — подвижность частиц без ионных взаимодействий; τ_0 — время нахождения иона у функциональной группы (время ассоциации); τ_f — время, необходимое частице для прохождения функциональной группы в соответствии с моделью свободного объема.

Если принять для κ_f величину $\kappa(\text{OH}^-)$, то отношение $\kappa(\text{OH}^-)/\kappa(\text{Na}^+)$ характеризует величину $1+(\tau_0/\tau_f)$. При $X=0$ (большая влагоемкость) фактически $\tau_0 \ll \tau_f$, ($\kappa(\text{OH}^-) \approx \kappa(\text{Na}^+)$), с ростом X отношение τ_0/τ_f растет. При этом увеличение значения τ_0/τ_f с ростом X практически одинаково для противоионов Na^+ и H_3O^+ (рис. 1), тогда

$$1 + \frac{\tau_0}{\tau_f} \approx 10^{2,5X} \quad (11)$$

и в интервале обсуждаемых значений X $\tau_0/\tau_f = 3,5 - 7$.

Таким образом, противоион задерживается около функциональной группы в 4–7 раз дольше обычного времени диффузационного скачка. Важно, что это различие растет с увеличением X , т. е. с уменьшением содержания аморфной фазы (уменьшением влагоемкости).

Из табл. 2 следует, что коэффициенты β и B/β , определяющие долю свободного объема и подвижность ионов, зависят от размера и заряда иона. Это означает, что при данном значении X подвижность сегментов макромолекулы зависит от размера иона, так что макромолекулы полимера «подстраиваются» под размер и заряд мигрирующего иона, а свободный объем существенно зависит от тепловой подвижности макромолекул. Модель свободного объема подчеркивает, таким образом, природу мигрирующего иона.

В модели квазирыххого кристалла, наоборот, подчеркивается структура полимера и заряд иона. При $X=0$ подвижность не зависит от заряда иона. При $X>0$ характер диффузационного движения противоионов существенно отличается от движения катионов. Начинает работать функциональность полимера, по-видимому, действительно возникает «эстафетный» [1] механизм, обеспечивающий преимущественный перенос ионов одного знака, т. е. селективность мембранны.

Наибольшего значения отношения κ^+/κ^- можно достичь, управляя структурными параметрами ионообменного полимера.

В соответствии с уравнениями (1) и (2) величина селективности и удельное сопротивление определяются произведением двух отношений $(n^+/n^-)(\kappa^+/\kappa^-)$. Для высокоселективного полимера $\kappa^+/\kappa^- \approx 0,1$ (рис. 3). Тогда для достижения селективности $\eta > 0,95$ необходимо, чтобы $(\eta/1-\eta) > 20$ и $(n^+/n^-) > 200$. Оценим величину n^+/n^- , исходя из следующих соотношений [11]:

$$n^+ = N_A \frac{\rho_\pi}{\mu_\pi}, \quad n^- = n_\pi^- \exp \left[-\alpha \left(\frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon_\pi} \right) \right],$$

где $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро, $\rho_\pi = 2,1$ г/см³ — плотность материала, $\mu_\pi = 1350$ г/моль — эквивалентная масса. Тогда $n^+ = 9,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

Положим $n_\pi^- = N_A \frac{c_\pi}{\mu_\pi}$, где c_π — концентрация католита (NaOH в воде),

равная 0,2 г/см³; μ_π — массовая доля NaOH (40 г/моль). Тогда $n_\pi^- = 3 \cdot 10^{21}$ см⁻³. $\alpha = e^2 (4\pi \epsilon_0 r \cdot kT)^{-1}$, где e — заряд одновалентного иона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; r — межионное расстояние, равное $5 \cdot 10^{-8}$ см; k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура электролиза (360°); ϵ_m — относительная диэлектрическая проницаемость католита, равная 60; $\epsilon_\pi = \epsilon_\pi + aW_\pi \epsilon_\pi$, где ϵ_π — относительная диэлектрическая проницаемость полимера, равная 2; $a = 1$; $W_\pi = 0,09$. Тогда $\alpha = 84$; $\epsilon_m = 7,4$; $n^- = 1,9 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Окончательно получим $n^+/n^- = 485$; $\eta = 0,98$.

Таким образом, для достижения высокого значения n^+/n^- необходимо иметь сополимер с большим количеством функциональных групп и с минимальной влагоемкостью, которую можно регулировать, варьируя как

Физическую структуру полимера (плотность, кристалличность, ММР, полярность), так и его химический состав (количество функциональных групп и их расположение вдоль макромолекулы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
2. Eisenberg M. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21, № 4. P. 875.
3. Сеунова Ж. // Angew. Makromolek. Chemie. 1986. B. 138. S. 31.
4. Тимашов С. Ф., Гладких С. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 656.
5. Сажин Б. И., Шубаев В. П., Моргунов Н. Н., Букреев С. Л. // Физика диэлектриков и перспективы ее развития. Т. 1. Л., 1973. 242 с.
6. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
7. Турышев Б. И., Шубаев В. П., Сажин Б. И. // Пласт. массы. 1977. № 10. С. 51.
8. Будтов В. П., Моргунов Н. Н., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 834.
9. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 256 с.
10. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
11. Моргунов Н. Н., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1498.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
06.01.89

V. P. Budtov, N. N. Morgunov, A. I. Sukhov

IONS MOBILITY IN SULFOFLUORINATED ION-EXCHANGE MEMBRANES

Summary

Ions mobility $\times 10^7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ in sulfofluorinated ion-exchange membranes under the action of the electrical field has been measured being equal to 0.25-0.28 for Na^+ , to 0.5-6.0 for H_3O^+ , to 2-16 for OH^- when changing the equivalent mass from 1350 to 1820 g/mol. The character of the change of ions mobility is described with the aid of free volume and friable quasi-crystal models. Both models adequately describe the character of the mobility change, but the second one takes into account features of the polymer structure and ion nature.