УДК 541(183.12+64)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГИДРАТАЦИЯ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ИЗ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ

© 1993 г. Ю. Э. Кирш, И. М. Малкина, Ю. А. Федотов, Н. А. Януль, С. С. Гитис, С. А. Смирнов, С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 07.02.92 г.

Исследованы электрохимические характеристики и особенности гидратации катионообменных мембран, изготовленных из сульфонатсодержащих ароматических полиамидов. Последние синтезированы поликонденсацией натриевой соли 4. 4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и *м*-фенилендиамина в различном соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты. Измерены удельная электропроводность числа переноса и влагоемкость катионообменных мембран в зависимости от мольного содержания фрагмента с сульфогруппой (α = 30 - 100 мол. %). Обнаружено резкое возрастание удельной электропроводности от 10^{-5} до 10^{-3} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при увеличении содержания фрагмента от 30 до 50 - 60 мол. %. Значения электропроводности при содержании фрагмента <70 мол. % зависят также от природы катиона и падают в ряду $Na^+ > K^+ > Cs^+ > Li^+$. Установлен состав полиамидов, из которых получают катионообменные мембраны с высоким числом переноса (0.95 - 0.99) и высокой избирательностью переноса катионов различной природы.

Функциональные характеристики (электропроводность и селективность) ионообменных мембран на полимерной основе тесно связаны с химическим строением, конфигурационным состоянием макромолекул, расположением ионогенных групп и их концентрацией, упаковкой макромолекул, реализующейся при формовании мембран, и гидратным окружением. Выявление таких взаимосвязей стимулирует создание новых высокоселективных мембран [1]. Особенно актуальны проблемы получения мембран, обладающих высокой ионоселективностью в растворах с высокой концентрацией соли и способных к избирательному переносу ионов.

С точки зрения установления связи между структурой и условиями формования гомогенных мембран и их функциональными свойствами наиболее полно изучены катионообменные мембраны из карбоцепных перфторированных сополимеров, при синтезе которых удается варьировать строение (хотя и в ограниченных пределах из-за условий экструзионной переработки сополимеров в пленку) и содержание функциональных групп [2].

Анализ факторов, определяющих электропроводность и селективность ионного переноса в так называемых гетерогенных мембранах на основе сшитых ионообменных смол и полиэтилена, существенно затруднен неоднородностью таких систем и многофакторностью необходимых исследований [3].

В настоящей работе изучены электрохимические свойства гомогенных катионообменных мембран на основе сульфонатсодержащих полифениленфталамидов. В ряду этих полимеров имеются широкие возможности варьирования состава, конфигурации цели, локального окружения и других параметров. Существенно, что пленки, изготовленные методом полива раствора таких полимеров, сохраняют высокую механическую прочность в широком интервале состава сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

В качестве пленкообразующих материалов для получения катионообменных мембран использовали ароматические полиамиды, синтезируемые поликонденсацией натриевой соли 4, 4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты (ДАДФС) и *м*-фенилендиамина (МФД) в различном их соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты (ИФХ). Синтез осуществляли по методу, описанному в работе [4].

Сополимеры имеют следующее строение:

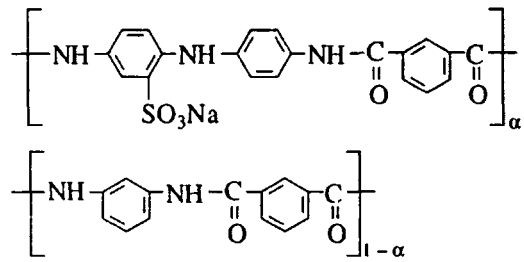

Таблица 1. Состав и характеристика полифенилентерефталамидов

Молярная доля ДАДФС α, мол.%	$\eta_{уд}/c$ (0.5%-ный раствор в H_2SO_4), дл/г	$\bar{M}_n \times 10^{-2}$
100	0.65	453
90	0.62	432
85	0.35	310
80	0.32	295
70	0.36	323
60	0.42	334
50	0.37	316
40	0.35	307
30	0.41	347

Приведенную вязкость определяли для 0.1%-ного раствора полимера в серной кислоте, а среднечисленную молекулярную массу $\bar{M}_n$ – титрованием концевых групп. Данные по составу, $\eta_{уд}/c$ и $\bar{M}_n$ представлены в табл. 1.

Изготовление мембран

Пленки готовили поливом из растворов в ДМФА с концентрацией 10 - 15%. Предварительно отфильтрованные растворы отливали на зеркально полированную стеклянную поверхность в обеспыленном боксе. Пленки сушили при комнатной температуре, затем в вакууме при 110° С в течение 2 сут. Пленки имели толщину от 50 до 70 мкм. Колебания толщины пленки практически не отражались на электрохимических свойствах мембран.

Методы исследования

Для определения электрического сопротивления мембран использовали термостатированную ячейку с подвижными электродами. Измерения проводили в растворе с концентрацией 0.1 моль/л с мостом переменного тока Р-5058. Величину удельной электропроводности мембран рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{d}{(R_c - R_p)S},$$

где R_c и R_p – сопротивления (Ом) соответственно мембраны в растворе и раствора, измеренные на частоте 10^3 Гц, S – площадь мембраны (см^2), d – ее толщина (см).

Для измерения чисел переноса t_+ использовали метод ЭДС с определением концентрационного потенциала, возникающего при контакте мембраны с раствором электролита различной концентрации. В одной ячейке концентрация соли была постоянна и составляла 0.01 моль/л, в другой ячейке устанавливали концентрацию соли 0.1; 1.0; 2.0; 3.0 или 4.0 моль/л.

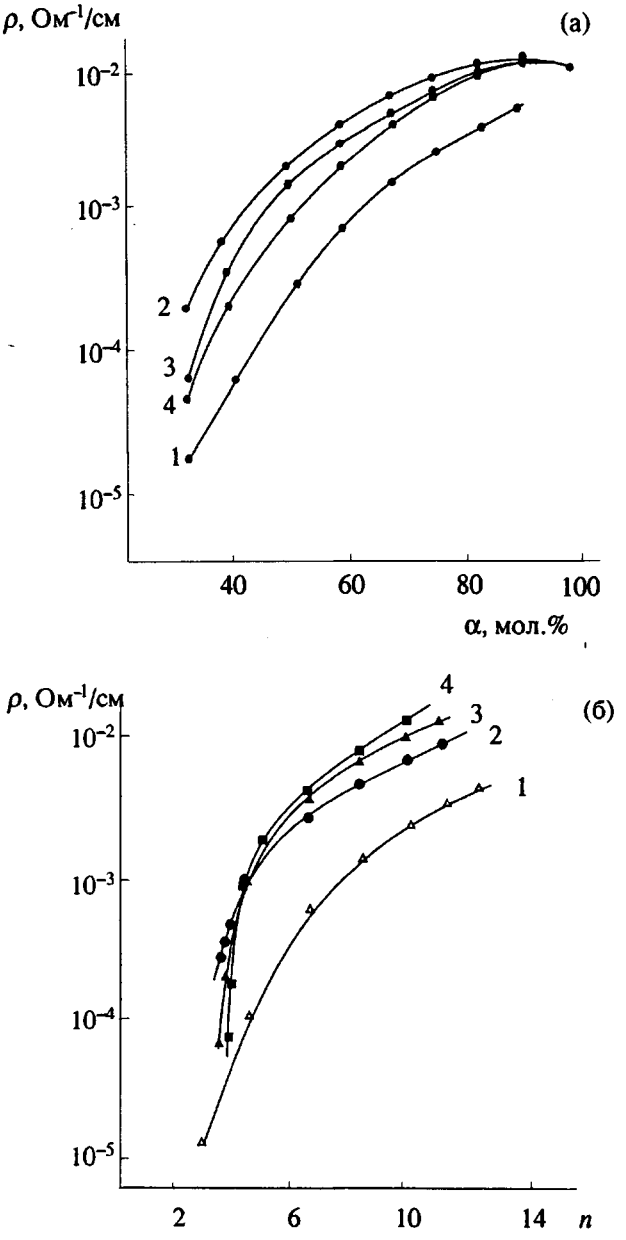

Рис. 1. *Зависимость удельной электропроводности мембраны ρ от состава полиамида α (а) и от числа молекул воды на звено полимера n (б). Электропроводность измерена в растворах солей LiCl (1), NaCl (2), KCl (3) и CsCl (4).*

Влагоемкость пленок Q определяли весовым методом из соотношения

$$Q = \frac{P_{вл} - P_{сх}}{P_{сх}} 100\%,$$

где $P_{вл}$ и $P_{сх}$ – вес пленки, набухшей в воде, и сухой соответственно. В качестве параметра влагосо-

держания удобно было также использовать величину n, равную среднему (по мембране) числу молекул воды, приходящихся на одно звено сополимера.

Фазовое состояние воды в пленках изучали методом ДСК на приборе ДСК-Д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов от молярной доли α в сополимере фрагмента ДАДФС, несущего сульфогруппу. При малом содержании сульфокислотных групп ($\alpha < 30\%$) пленки обладают большим электрическим сопротивлением, поэтому имеет смысл обсуждать зависимость $\lg \rho$ от α, начиная с $\alpha \geq 30$ мол.%. При $\alpha > 30\%$ электропроводность сначала резко растет с увеличением α – $\Delta \lg \rho / \Delta \alpha$ имеет наибольшие значения. При этом удельная электропроводность зависит от природы катиона и возрастает в ряду $Li^+ << Cs^+ < K^+ < Na^+$.

Начиная с некоторой величины α, рост $\lg \rho$ с увеличением α существенно замедляется, причем это значение α (обозначим его как α_b) зависит от природы катиона. Значения α_b составляют около 40, 45, 50 и 60 мол.% в растворах NaCl, KCl, CsCl и LiCl соответственно. Следует отметить, что при α_b мембраны в растворах NaCl, KCl и CsCl имеют практически одинаковую электропроводность (около 1×10^{-3} $Ом^{-1}/см$), в растворе LiCl она несколько меньше (7×10^{-4} $Ом^{-1}/см$).

При дальнейшем увеличении α удельная электропроводность повышается менее значительно и стремится в пределе к одной и той же величине (около 1×10^{-2} $Ом^{-1}/см$) при $\alpha = 80$ - 85 мол.%. В случае LiCl значения ρ для катионообменных мембран остаются более низкими и для этого состава полимеров.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение доли фрагмента, содержащего сульфогруппу (ДАДФС), в полиамиде позволяет регулировать удельную электропроводность катионообменных мембран в весьма широких пределах – от 10^{-4} до 10^{-2} $Ом^{-1}/см$.

Кроме того, зависимость электропроводности от природы катиона показывает возможность избирательного переноса различных катионов под действием электрического тока через катионообменные сополимерные полиамидные мембраны в определенном интервале их состава.

Для понимания обнаруженных особенностей электрохимического поведения катионообменных мембран в растворах различных солей определена влагоемкость пленок, изотовленных из полиамидов во всем интервале α и содержащих определенный тип катиона. Данные по влагоемкости использованы для оценки числа молекул воды n,

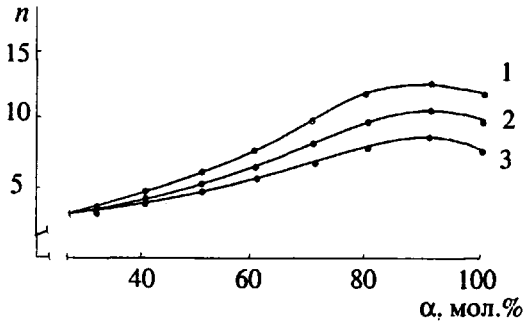

Рис. 2. *Зависимость влагоемкости мембраны (среднее число молекул воды n на звено сополимера) от состава полиамида (α) в растворах солей LiCl (1), NaCl (1), KCl (2), CsCl (3).*

приходящихся на одно звено сополимера данного состава (рис. 2). Видно, что число n зависит как от состава сополимера, так и от природы катиона. С увеличением содержания фрагментов с сульфогруппой число n растет от 1 для поли-*м*-фениленизофталамида ($\alpha = 0$) до $n = 12$ для поли-2-сульфонат-4. 4'-дифениламинизофталамида ($\alpha = 100\%$) в растворе NaCl. Для всех составов влагоемкость пленок падает при переходе от Na^+ и Li^+-форм к K^+и Cs^+-формам катионообменных мембран.

Представляет интерес провести сопоставление данных по электропроводности и количеству молекул H_2O на звено мембраны (рис.1а, 2). Так, мембраны, изготовленные из полимеров с $\alpha =$ = 80 - 100 мол.% и содержащие наибольшее число молекул воды, обладают наибольшей удельной электропроводностью. Хотя эти мембраны и содержат различное количество молекул воды в зависимости от противоиона в ряду Na^+ (13 - 14) K^+ (10) и Cs^+ (6), однако их электропроводность остается практически одинаковой.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что мембраны в различных формах, имеющие одинаковую электропроводность при $\alpha = \alpha_b$, содержат и одинаковое количество молекул воды на одно звено полимера ($n = 4$ - 5 – рис. 1б). Литиевая форма катионообменных мембран и здесь составляет исключение. В этом случае $\alpha_b = 50$ мол.%, и одно звено полимера связано с шестью молекулами воды. При $\alpha < \alpha_b$ вместе с понижением влагосодержания происходит существенное уменьшение электропроводности мембран для всех ионных форм. Это указывает на тесную связь подвижности катиона в мембране и величины гидратации как движущегося катиона, так и полимерных цепей с ионогенными и амидными группами.

Обнаруженные особенности электрохимического поведения катионообменных мембран, изготовленных из сульфонатсодержащих ароматических сополиамидов, а именно, сильная зависимость удельной электропроводности от содержания сульфогрупп и различная электропроводность при различном типе катиона, могут быть

связаны с формированием в материале мембраны путей для ионов ("каналов"), включающих сульфокислотные группы с катионами и молекулами воды вблизи заряженных частиц и амидных групп. Средний диаметр сечения "каналов" определяется соотношением между гидрофильными (ДАДФС) и гидрофобными (МФД) фрагментами цепей. Каналы, формирующиеся между полиамидными макромолекулами при сушке пленок, имеют жесткую конструкцию из-за водородных связей между группами –C=O и –NH барьера вращения связи –C–N– в амидной группе и присутствия объемных бензольных колец. Их размеры и размеры катиона, вошедшего в канал, ограничивают число молекул H_2O в "канале". Этим создаются, как уже было отмечено, условия для селективного прохождения катионов через мембрану.

Влияние размеров "каналов" на проницаемость катионов обнаруживается при сравнении удельной электропроводности катионообменных мембран в Li^+- и Na^+-формах (рис. 1). Хотя мембраны и имеют одинаковую влагоемкость для этих форм, их электропроводность в растворе LiCl(Li^+-форма) ниже таковой в растворе NaCl (Na^+-форма), а также в растворе KCl (K^+-форма) и CsCl (Cs^+-форма). Только для мембраны из полиамида с $\alpha = 100\%$ электропроводность в растворах LiCl и NaCl различается слабо. Такие закономерности могут указывать на то, что ион Li^+ гидратирован в канале в большей мере, нежели ионы Na^+, K^+ и Cs^+, имеющие большие ионные радиусы. Возможно, ион Li^+ переносится в виде аквакомплекса $[Li \cdot H_2O]^+$, который дополнительно гидратируется по мере увеличения влагосодержания мембран. Здесь ситуация аналогична той, которая имеется при транспорте протона в сульфокатионитовых мембранах разных классов, когда переносимой частицей оказывается $[H_5O_2]^+$ [5].

Размеры "каналов" также определяют селективность переноса катиона по сравнению с анионом, которая характеризуется числом переноса $\bar{t}_+$ через мембрану (рис. 3). Катионообменные мембраны, обладающие избирательностью для переноса катионов различной природы, отличаются высокими числами перноса $\bar{t}_+$ (0.93 - 0.98) и малой чувствительностью к повышению концентрации соли NaCl в интервале от 0.1 до 3 моль/л. В "каналах" катионообменных мембран при величине α от 30 до 60% на полимерное звено содержится от трех до шести молекул воды, координирующихся вокруг движущегося катиона и составляющих его гидратное окружение. В этом случае проникновение анионов Cl^- в "канал" затруднено из-за малого его размера при отрицательном заряде сульфогруппы. Проникновение необменно поглощенного электролита в заметной степени имеет место для катионообменных мембран из полимеров с $\alpha > 60\%$, для которых $\bar{t}_+$ понижается до 0.70 - 0.85 и сильно падает с увеличением концентрации соли в растворе. "Каналы" этих мембран содержат 6 - 10 молекул H_2O на звено, составляющих первый и второй гидратные слои движущегося иона Na^+. Молекулы воды второго гидратного слоя катиона могут замещаться на ионы Cl^-, которые благодаря этому проникают в мембрану.

Таблица 2. Частоты валентных колебаний $\nu_{C=O}$ амидной группы в сухой и набухшей в воде пленке

Состав сополимера α, мол.%	$\nu_{C=O}$ ($\pm$ 2), $см^{-1}$		Влагосодержание (Na^+-форма)	
	сухая пленка	набухшая пленка	%	n
100	1656	1642	56	13
50	1654	1644	38	6

Молекулы воды в звене сополимера располагаются вблизи двух амидных групп, сульфогруппы и катиона. Методом ИК-спектроскопии установлено, что молекулы воды образуют водородные связи с карбонилом амидной группы в набухших в воде пленках, изготовленных из полимера как с $\alpha = 100\%$, так и $\alpha = 50\%$ (табл. 2). Практически одинаковый сдвиг $\nu_{C=O}$ в область низких частот для двух пленок указывает на то, что при различных α амидные группы конкурируют с $-SO_3^- Na^+$ за молекулы воды. Об отсутствии в мембранах ассоциатов воды, способных к кристализации, свидетельствуют данные ДСК, согласно которым вода в полиамидах с $\alpha = 100$ и 50% не переходит в кристаллическое состояние вплоть до – 120°C.

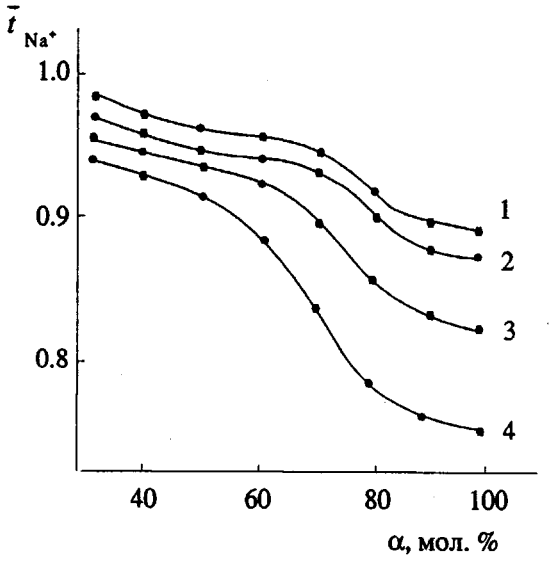

Рис. 3. *Влияние состава полиамида α на число переноса иона Na^+ ($\bar{t}$) в мембране между растворами NaCl с концентрацией 0.01 и 0.1 моль/л (1); 0.01 и 1.0 моль/л (2); 0.01 и 2.0 моль/л (3); 0.01 и 3.0 моль/л (4).*

Попытаемся оценить средний диаметр "каналов" катионообменных мембран, изготовленных из полиамидов с $\alpha = \alpha_b$. При этом следует отметить, что вследствие жесткого характера конструкции рассматриваемых материалов при переносе ионов будут реализовываться эффект "сита": при одинаковом гидратном окружении катионы большего размера (Cs^+) будут обладать меньшей подвижностью в сравнении с ионами меньшего размера.

Для грубой оценки размеров "каналов" в таких мембранах воспользуемся данными по микроструктуре объемной воды. Как установлено рентгенографическим методом [6], в водном ассоциате каждая молекула H_2O окружена ~4.4 молекулами. Эти молекулы H_2O отстоят от центральной на расстоянии 2.9 Å. Вторая гидратная оболочка находится на расстоянии ~5 Å.

На основании того, что размер катиона Cs^+ (r = = 1.67 Å) близок к кинетическому радиусу молекулы H_2O ($r_к$ = 1.6 Å [7]) и что гидратное окружение иона Cs^+ в "канале" составляет ~4.5 молекул H_2O, т.е. близко к тому, что имеет место в объеме воды, будем полагать, что при значениях α_b для Cs^+ (50 мол. %) расстояния до первого и второго гидратных слоев такие же, как и в водном ассоциате. При этом карбонилы амидных групп материала мембран берут на себя функцию второго гидратного слоя. В результате создаются условия для перемещения ионов в "канале", близкие к тем, что реализуются в объеме водной среды. В этом случае атомы кислорода амидных групп должны располагаться на том же расстоянии от иона Cs^+, что и молекулы H_2O второго гидратного слоя в водном ассоциате (~5 Å). Тогда средний диаметр "канала" в катионообменных мембранах из полиамида с α_b = 50 мол. % приближается к ~10 Å, а в мембранах из полиамидов α_b = 45 и 40 мол. % составляет 9.3 Å [$10 - 2(r_{Cs^+} - r_{K^+})$] и ~8.6 Å [$10 - 2(r_{Cs^+} - r_{Na^+})$] соответственно.

Таким образом, используемые полимеры из класса ароматических полиамидов позволяют получить гомогенные катионообменные мембраны, в которых создаются "каналы" жесткой конструкции. Средний диаметр "каналов" определяется молярным соотношением фрагментов с сульфогруппой и без нее. Он влияет на среднее число молекул воды в окружении движущегося катиона и подвижность катиона в зависимости от его размеров. Мембраны, изготовленные из полиамидов с α = 30 - 50 мол. %, характеризуются высокими числами переноса для Na^+ ($\bar{t}_+$ = 0.95 - 0.99) и заметной избирательностью переноса катионов щелочных металлов под действием электрического тока.

Авторы выражают благодарность К.К. Калниншу за измерение ИК-спектров пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смагин В.Н., Медведев И.Н., Кожевников Н.Е., Садчиков Т.П.* Применение мембранных методов разделения. М.: НИИТЭХим, 1985. Вып. 10. С. 1.
2. *Кирш Ю.Э., Смирнов С.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 6. С. 970.
3. *Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1031.
4. *Vandenberg E.J., Diveley W.R., Filar L.J., Patel S.R.* // Polym. Mater. Sci. and Eng., Proc. of ACS Division Polym. Mater. Sci. and Eng. 1987. V. 57. P. 139.
5. *Волков В.В., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 209.
6. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976.
7. *Lloyd D.R., Meluch T.B.* // Mater. Science of Synthetic Membranes. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 269. Washington, 1985. P. 47.

Electrochemical Properties and Hydration of Cation-Exchange Membranes Based on Sulfonate-Containing Polyethylenephthalamides

Yu. E. Kirsh, I. M. Malkina, Y. A. Fedotov, N. A. Yanul', S. S. Gitis, S. A. Smirnov, and S. F. Timashev

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Electrochemical characteristics and hydration behavior of cation-exchange membranes based on sulfonate-containing aromatic polyamides were studied. These polyamides were synthesized via condensation of sodium 4,4'-diaminophenylamino-2-sulfonate and *m*-phenylenediamine, taken in different ratios, with isophthaloyl chloride. Electroconductivity, transport numbers, and water regain of the cation-exchange membranes were studied as a function of the molar content of the chain fragment containing a sulfo-group (a = = 30 - 100 mol %). On increasing the molar fraction of this fragment from 30 to 50 - 60 mol %, a sharp growth in electroconductivity from 10^{-5} to 10^{-3} Ω^{-1} cm^{-1} was observed. When the molar content was < 70 mol %, electroconductivity was shown to depend on the nature of the cation and tended to decrease in the following order: $Na^+ > K^+ > Cs^+ > Li^+$. The polymer composition of a polyamide-based cation-exchange membrane, which corresponds to high transport numbers (0.95 - 0.99) and high transport selectivity of various cations, was determined.