

УДК 541.64.546.212.539.2

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 1995 г. В. А. Тверской*, Н. В. Шевлякова*, Ю. А. Федотов**, В. В. Кравченко*

*Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Акционерное общество "Полимерсинтез"
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

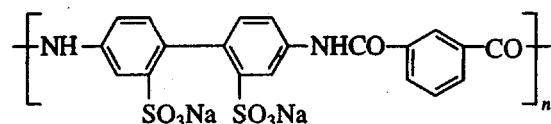
Поступила в редакцию 22.03.94 г.

Методами ДСК и ИК-спектроскопии исследовано состояние воды в мембранах из ПА, содержащего сульфокислотные группы (поли-*n*-(2,2'-дисульфонат натрия)дифениленизофтalamida), его смеси с фенилоном (поли-*n*-фениленизофтalamидом) и ПЭ с привитым сульфирированным ПС. Предложена модель состояний воды в этих мембранах. Показано, что равновесные концентрации связанный, слабосвязанной, несвязанной и свободной воды определяются не только влагосодержанием и химической структурой мембраны, но и ее морфологией.

Состояние сорбированной воды в гидрофильных мембранах является одним из основных факторов, определяющих их массообменные, электрические, а также механические свойства [1]. Прямymi (ЯМР- и ИК-спектроскопия, нейтронное и рентгеновское рассеяния) [2 - 6] и косвенным (ДСК) [7, 8] методами экспериментально на большом числе примеров подтверждено существование сорбированной воды в нескольких состояниях, различающихся кинетическими и термодинамическими свойствами [9]. Так, значительное возрастание коэффициента диффузии воды с повышением ее содержания в полимерной мембране чаще всего связано с увеличением доли сравнительно слабосвязанной воды, участвующей в процессе переноса. В этих же работах показано, что не только химическая природа ионных групп гидрофильного полимера, но и их концентрация, а также природа гидрофобного окружения, играют важную роль в формировании структуры сорбированной воды. Наиболее изученными с этой точки зрения являются перфторированные сульфокатионитовые мембранны типа Нафлон [1, 3, 5, 6].

В перечисленных работах подчеркивали, что даже тонкие изменения в структуре полимеров существенно влияют на свойства сорбированной воды. В настоящей работе исследовано влияние структуры гидрофобного окружения на характер взаимодействия воды с полимерами, содержащими сульфокислотные группы и различающимися морфологией: ПЭ с привитым сульфирированным ПС (ПЭСС), ароматическим ПА, содержащим

сульфокислотные группы, поли-*n*-(2,2'-дисульфонат натрия)дифениленизофтalamидом (ПАСК)



и смесью последнего с поли-*n*-фениленизофтalamидом (фенилоном).

ПЭСС представляет собой гетерофазную систему с ионной водонасущающей фазой сульфирированного ПС и гидрофобной фазой ПЭ. ПАСК – водорастворимый полимер, содержащий два вида сорбционных центров, образующих водородные связи с водой: сульфокислотные и амидные группы. Смесь ПАСК + фенилон представляет собой частично совместимую микрогетерогенную систему за счет межмолекулярного взаимодействия амидных и сульфокислотных групп обоих полимеров [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПЭСС получали как описано в работе [11]. Степень прививки ПС равна 110%. Содержание сульфокислотных групп соответствует статической обменной емкости по 0.1N раствору едкого натра для мембран в H⁺-форме, равной 3.3 мг-экв/г. В Na⁺-форму мембранны переводили вымачиванием в 0.1N растворе едкого натра. Смесь ПАСК (75 мас. %) с фенилоном (25 мас. %) готовили поливом совместного раствора в смеси ДМФА–вода.

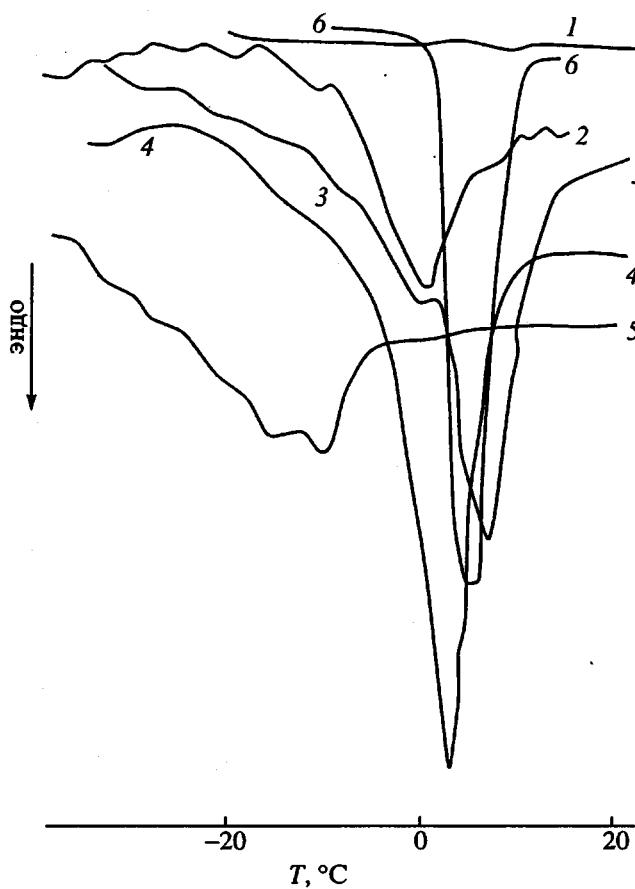


Рис. 1. Кривые ДСК смеси ПАСК + фенилон (1 - 3), ПАСК (4), ПЭСС (5) и воды (6). Влагосодержание образцов 2.5 (1); 4.0 (2); 19.6 (3); 10.9 (4) и 10.3 моль/г-экв (5).

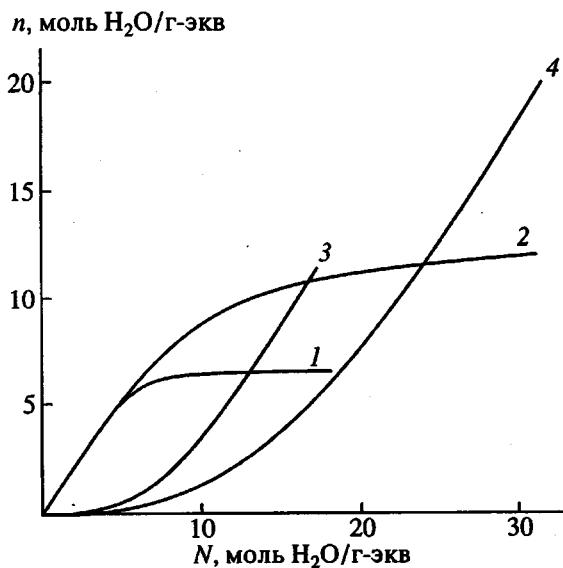


Рис. 2. Динамика изменения количества незамерзающей (1, 2) и замерзающей (3, 4) воды в ПАСК (1, 3) и смеси ПАСК + фенилон (2, 4) при изменении влагосодержания N .

ДСК проводили на калориметре "Du Pont DSC-990" в диапазоне температур $-40 \dots +35^\circ\text{C}$, скорость нагревания 5 град/мин. Образцы полимера с различным количеством воды помещали в герметичные капсулы. Массы сухих образцов определяли по разности масс капсул с образцом и без него. Массу капсул с сухим образцом определяли на весах Мак-Бена после вакуумирования при нагревании. Массу замерзающей воды в образце рассчитывали непосредственно из кривых ДСК по площади пика плавления воды. Общую массу воды находили по разности масс влажного и сухого образцов. Изотермы сорбции воды полимерами снимали на весах Мак-Бена при 25°C . ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20; для этого образцы помещали в газовую кювету с окнами из фторида бария и выдерживали в течение 1 сут при заданной влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые ДСК смеси ПАСК + фенилон с различным влагосодержанием. При низком влагосодержании сорбированная вода образует первичные гидратные оболочки ионных и полярных групп. Эта вода не замерзает и на кривых ДСК отсутствует пик ее плавления (кривая 1). По мере увеличения влажности образца на термограммах появляются пики плавления воды (кривые 2 и 3), однако они значительно смещены в сторону низких температур по сравнению с термограммой плавления "жидкой" воды (кривая 6); причем чем меньше воды в полимере, тем наблюдается большее смещение положения пика. На термограмме 2 виден единственный пик плавления при -8°C , который по общепринятой терминологии можно отнести к плавлению слабосвязанной замерзающей воды. По мере увеличения влажности образца появляется второй пик, относящийся к плавлению свободной воды (термограмма 3). При больших влагосодержаниях увеличивается площадь этого пика. При расчетах относительного количества свободной и связанной воды мы эти два пика относили к плавлению свободной воды.

На рис. 2 показано изменение количества незамерзающей и замерзающей воды в зависимости от влагосодержания смеси ПАСК + фенилон и ПАСК.

В отличие от смеси в чистом ПАСК структура замерзающей свободной воды начинает формироваться при меньших влагосодержаниях в расчете на сульфокислотную группу, что хорошо видно из рис. 2. Кроме того, для смеси полимеров предельное содержание незамерзающей воды соответствует 12 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{г-экв}$, а для ПАСК — 7 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{г-экв}$. Причиной такого различия является взаимодействие воды не только с сульфокислотными, но и амидными группами в

обоих полимерах. Действительно, как видно из изотерм сорбции воды фенилоном и ПАСК (рис. 3), при низкой относительной влажности сорбция воды ПАСК и фенилоном сопоставима. При такой низкой относительной влажности вода в фенилоне находится в связанном состоянии. Поэтому понятно большее содержание связанной воды в расчете на 1 сульфокислотную группу в смеси полимеров. На суммарном же содержании замерзающей свободной воды в мемbrane ее содержание в фазе фенилона практически не отражается, так как в области высокой относительной влажности (более 50%), где начинает формироваться структура свободной воды, доля последней в фенилоне пренебрежимо мала по сравнению с количеством воды, сорбированной ПАСК.

Принципиально иную морфологию по сравнению с мембранными на основе ПАСК имеют мембранны из ПЭСС, представляющего собой гетерофазную систему с гидрофильной фазой сульфированного ПС и гидрофобными аморфной и кристаллической фазами ПЭ. Из данных ДСК следует, что в ПАСК при содержании воды 10.9 моль/г-экв присутствует фаза замерзающей свободной воды (рис. 1, кривая 4), тогда как в ПЭСС при том же влагосодержании присутствует лишь незамерзающая и слабосвязанная замерзающая в области -20°C вода (рис. 1, кривая 5). Хотя казалось бы, что в ПАСК, имеющем два вида сорбционных центров, содержание (на сульфокислотную группу) связанной воды должно быть выше. Аномально высокое содержание незамерзающей воды найдено в работе [8] в гидрогеле из поликариламида, радиационно привитом на ПЭ.

На наш взгляд, причиной такого различия в состояниях воды в ПАСК, с одной стороны, и привитых сополимерах, с другой, является различная морфология этих полимеров. Помимо рассмотренных трех состояний сорбированной воды (связанная, слабосвязанная и свободная) в ПЭСС в отличие от ПАСК отдельные молекулы воды могут находиться на межфазной границе раздела и в дефектах гидрофобной фазы. Эта вода также не проявляется в ДСК и при расчетах относительных количеств воды в том или ином состоянии относится к незамерзающей воде. Она испытывает гидрофобную гидратацию, обусловленную отталкиванием молекул воды углеводородной поверхностью, так что неассоциированные молекулы воды разворачиваются в противоположную сторону, образуя более упорядоченные структуры [12]. Такая несвязанная вода обнаружена в перфторированных сульфокатионитовых мембранах [3, 13], и именно ее большим содержанием объясняют аномально высокие диффузионные свойства перфторированных ионитовых мембран. В случае же смеси ПАСК + фенилон вода на

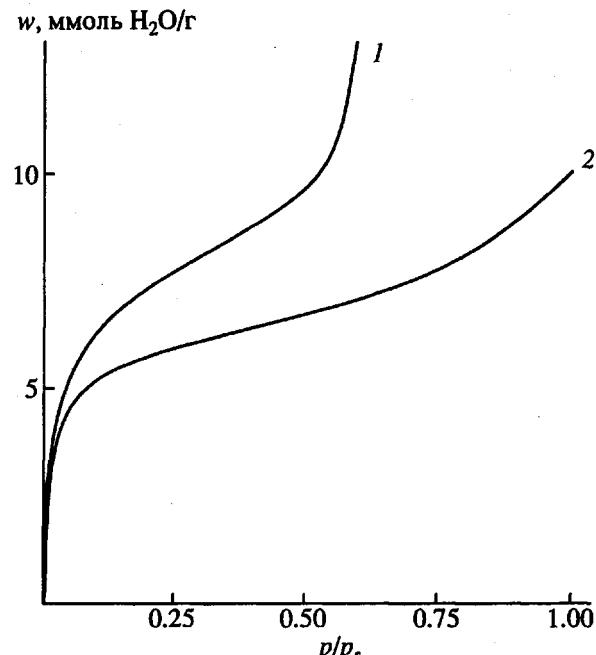


Рис. 3. Изотермы сорбции воды ПАСК (1) и фенилоном (2).

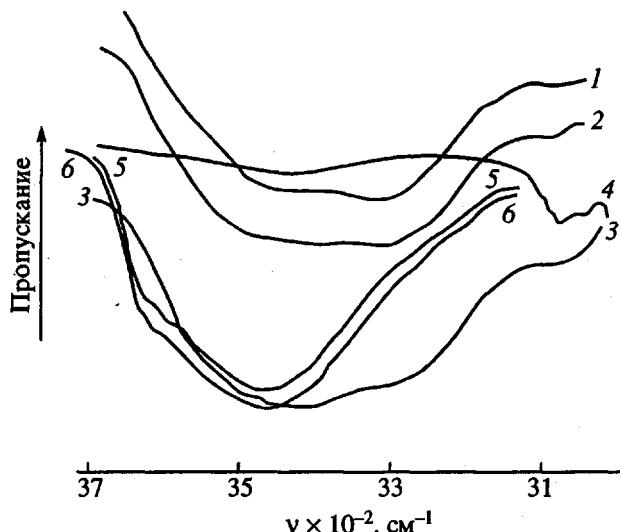


Рис. 4. ИК-спектры мембран из смеси ПАСК + фенилон (1 - 3) и ПЭСС (4 - 6) при различной влажности. Относительная влажность 7 (1, 5), 33 (2, 6) и 100% (3); 4 – после вакуумирования при прогревании до 71°C .

поверхности раздела фаз взаимодействует с аминными группами фенилона и является связанный.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что, действительно, в ПЭСС имеется вода, не связанная водородными связями, тогда как в ПАСК и его смеси с фенилоном она отсутствует. Из рис. 4

Динамика изменения величины D_{3600}/D_{3300} при изменении относительной влажности

Относительная влажность, %	D_{3600}/D_{3300}	
	ПЭСС	ПАСК + фенилон
33	1.3	0.4
75	1.5	0.4
94	1.5	—
100	—	0.5

видно, что с увеличением относительного давления паров воды в спектрах возрастает оптическая плотность полос поглощения в области $3700 - 3400 \text{ см}^{-1}$. На спектрах мембран из ПЭСС наблюдается плечо в области 3615 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям свободных групп OH, и широкая полоса поглощения с максимумом в области 3450 см^{-1} , относимая к асимметричным колебаниям групп OH, связанных водородными связями [14]. В спектре смеси ПАСК + фенилон плечо в области 3615 см^{-1} отсутствует даже при высокой относительной влажности, что указывает на отсутствие несвязанной воды. Долю последней можно оценить отношением оптических плотностей при этих частотах. В таблице

представлена динамика изменения отношения оптических плотностей полос 3600 и 3300 см^{-1} (D_{3600}/D_{3300}). Видно, что во всем диапазоне изменения относительной влажности это отношение выше для ПЭСС. Некоторое увеличение этого отношения при росте относительной влажности связано не только с наложением указанных полос друг на друга, но и, как мы полагаем, увеличением количества несвязанной воды вследствие существования равновесия между различными состояниями сорбированной воды. Действительно, как видно на рис. 5, формирование фазы замерзающей свободной воды и структуры незамерзающей воды накладывается друг на друга. Эти результаты подтверждают предположение [2, 15] об установлении равновесия между различными состояниями сорбированной в полимерах воды. В работе [15] показано, что это равновесие хорошо описывается в рамках модели двойной сорбции.

Рассмотренные экспериментальные результаты позволяют предложить следующую модель состояния воды в исследованных мембранных. Незамерзающая вода, не проявляющаяся на кривых ДСК, — это связанная вода, которая образует первичные гидратные оболочки сульфокислотных и амидных групп, и несвязанная вода, находящаяся на границе раздела фаз и в гидрофобной фазе. Слабосвязанная вода, образующая вторичные гидратные оболочки и замерзающая при температуре ниже 0°C , и, наконец, свободная вода, на которую не распространяется возмущающее действие ионных и полярных групп и гидрофобного окружения, в ней реализуется гидратная структура, идентичная структуре обычной воды — она замерзает при 0°C . Равновесные концентрации каждого из этих состояний воды определяются не только влагосодержанием и химической структурой полимера, но и его морфологией.

Эти представления могут быть полезны при конструировании гидрофильных мембран со сплошными диффузионными слоями. Ввиду того, что коэффициенты диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ (ионы, газы) зависят от степени связывания воды [16], замена однодофазных гомогенных мембран, на многофазные гетерогенные должна привести к увеличению их проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах / Под ред. Роулenda С.М.: Мир, 1984.
2. Yamada-Nosaka A., Ishikiriyama K., Todoki M., Tanazawa H. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 11/12. P. 2443.
3. Тимашев С.Ф., Боговцева Л.П., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М., Базов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С: 1819.

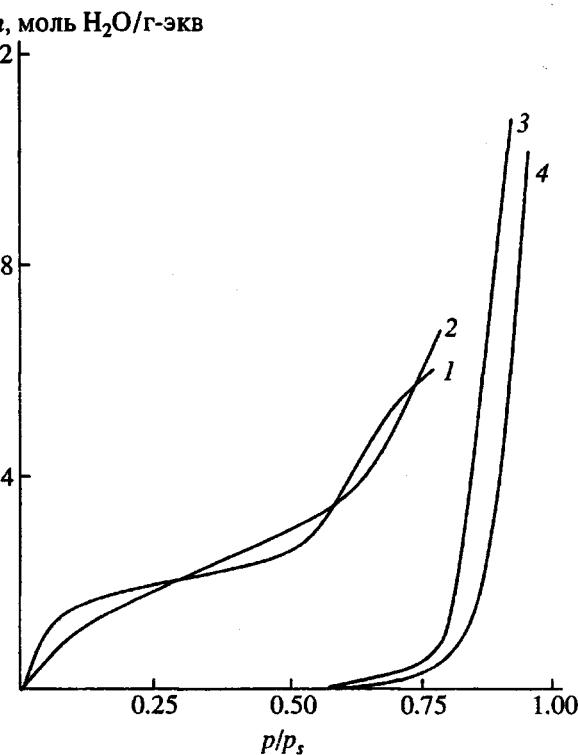


Рис. 5. Изотермы сорбции незамерзающей (1, 2) и замерзающей (3, 4) воды ПАСК (1, 3) и смеси ПАСК + фенилон (2, 4).

4. Тверской В.А., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Пебалк А.В., Пебалк Д.В., Серебряков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 700.
5. Ребров А.В., Озерин А.Н., Якунин А.Н., Дрейман Н.А., Тимофеев С.Ф., Попков Ю.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1453.
6. Lee E.M., Thomas R.K., Burgess A.N., Barnes D.J., Soper A.K., Rennie A.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3106.
7. Tasaka M., Kamaya M. // J. Membrane Sci. 1988. V. 38. № 2. P. 175.
8. Грушевская Л.Н., Алиев Р.Э., Курilenko Л.Н., Кабанов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 38.
9. Galin J.C., Galin M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 10. P. 1113.
10. Мясникова Н.В., Негодяева Г.С., Коновалова Л.Я., Тиканова Л.Я., Иовлева М.М., Волохина А.В. // Хим. волокна. 1989. № 1. С. 11.
11. Тверской В.А., Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Замыслов Р.А., Добров И.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2584.
12. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.
13. Falk M. // Canad. J. Chem. 1980. V. 58. № 14. P. 1495.
14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
15. Чальых А.Е., Краков В.Э. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1896.
16. Higuchi A., Fushimi H., Iijima T. // J. Membrane Sci. 1985. V. 25. № 2. P. 171.

The State of Water in Sulfocationic Membranes with Different Structure

V. A. Tverskoi*, N. V. Shevlyakova*, Yu. A. Fedotov**, and V. V. Kravchenko*

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Polimersintez AO, ul. Frunze 77, Vladimir, 600016 Russia

Abstract – The state of water in the membranes based on PA containing sulfoacidic groups (poly-*n*-(2,2'-disulfonate sodium salt) diphenylene isophthalamide), its blends with Phenylone (poly-*n*-phenyl isophthalamide) or PE grafted with sulfonated PS was studied by means of DSC and IR spectroscopy. The model describing the states of water in the membranes was advanced. Equilibrium concentrations of the bound, weakly bound, and free water were shown to be controlled not only by water content and chemical structure but also by membrane morphology.