

УДК 541(183.2+64+13)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ИЗ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩЕГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА И ПОЛИМЕРОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ИОНОГЕННЫЕ ГРУППЫ

© 1995 г. Ю. Э. Кирш, Н. В. Семина, Н. А. Януль,
Ю. А. Федотов, С. Ф. Тимашев

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

Поступила в редакцию 04.04.94 г.

Исследованы электрохимические характеристики катионообменных мембран, изготовленных из смеси сульфонатсодержащего ароматического полиамида и слабовзаимодействующего с ним ПВХ (гетерогенные мембранны) или сильновзаимодействующего с полиамидом поли-*m*-фениленизофталамида (гомогенные мембранны). Полиамид синтезирован из натриевой соли 4,4'-диаминодифениламина-2-сульфокислоты и хлорангидрида изофталевой кислоты. Обнаружено резкое увеличение удельной электропроводности для гетерогенной мембранны в сравнении с гомогенной мембраной в широком интервале СОЕ (10 - 50 раз). Эффект обусловлен формированием в гетерогенной мембране каналов с повышенным содержанием воды.

Ранее было показано, что полимеры из класса ароматических полиамидов, полученные поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламина-2-сульфокислоты и *m*-фенилендиамина в разном соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты (ПА-1), могут служить основой для гомогенных катионообменных мембран (КОМ) [1]. Особенности электрохимических свойств этих КОМ, в том числе высокие показатели по зарядовой селективности противоионов и избирательности транспорта для однозарядных катионов различного типа, обусловлены образованием в мемbrane "каналов" жесткой конструкции. Средний размер каналов зависит от молярного соотношения фрагментов с сульфогруппой и без нее в сополимере и определяет среднее число молекул воды в окружении движущегося катиона, а следовательно, и особенности транспорта катиона в мембране под действием электрического тока.

В настоящей работе исследованы взаимосвязи между электрохимическими свойствами КОМ и параметрами каналов, которые определяются условиями формирования мембран. КОМ в виде пленок формировали из раствора, содержащего смесь пленкообразующих полимеров.

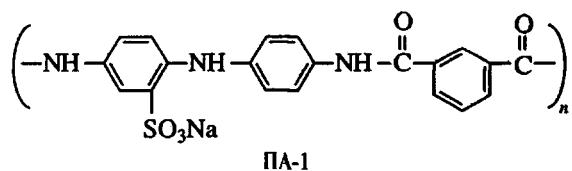
Одним из полимеров являлся ароматический полиамид с сульфокислотными группами (ПА-1), а в качестве второго компонента смеси выбирали

полимер, не содержащий ионогенных групп и растворяющийся в общем растворителе с первым. Чтобы промоделировать различные условия формирования "каналов", по которым осуществляется движение катионов под действием тока, были выбраны поли-*m*-фениленизофталамид (ПФА) и ПВХ. ПФА может формировать сетку водородных связей благодаря присутствию амидных групп с ароматическим полиамидом, содержащим группы SO_3^- , и образовывать гомогенный раствор и гомогенную прозрачную пленку после высыпания. ПВХ вместе с ПА-1 образует гомогенный раствор в ДМФА, но при высыпании формируется пленка с гетерогенной структурой.

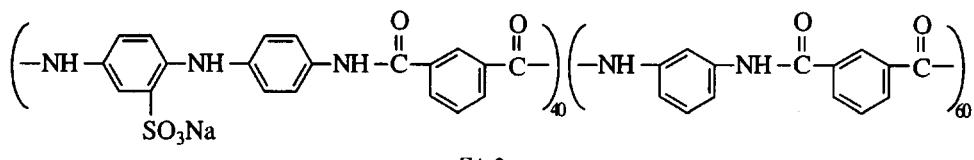
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры

В качестве полимеров с ионогенными группами [1] для получения КОМ использовали ароматический полиамид строения



и сополимер следующего строения:



В качестве полимеров без ионогенных групп применяли ПВХ марки 70 и ПФА ($\eta_{ud} = 1.5$ в H_2SO_4 , 0.5 мас. % раствор полимера). Последние два полимера в смеси с сульфонатсодержащим полиамидом ПА-1 образовывали гомогенные растворы в ДМФА.

Мембранны

Исследуемые пленки получали из растворов в ДМФА концентрацией 10 мас. %. Отфильтрованные растворы отливали на зеркальную полированную стеклянную поверхность. Пленки сначала сушили при комнатной температуре, а затем в вакууме при 70 - 80°C в течение 1 сут. Готовые пленки имели толщину от 40 до 70 мкм. Из смеси ПА-1 + ПФА получали гомогенные прозрачные пленки (гомогенные КОМ). Смеси ПА-1(ПА-2) + + ПВХ после сушки образуют механически прочные непрозрачные пленки (гетерогенные КОМ).

Методы исследования

Электрическую проводимость пленок определяли по методике [1]. Для измерения чисел переноса i_{Na^+} использовали метод ЭДС с определен-

ием концентрационного потенциала, возникающего при контакте мембранны с солевыми растворами электролита. В одной ячейке концентрация NaCl составляла 0.01 моль/л, а в другой - 2 моль/л.

Влагоемкость пленок определяли весовым методом [1]. В качестве параметра влагосодержания полиамидов использовали величину n , равную среднему числу молекул воды, приходящихся на среднее звено полиамида с сульфонатной группой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смесь ПА-1 + ПФА

На рис. 1 показана зависимость логарифма удельной электропроводности κ пленок, изготовленных из смеси ПА-1 + ПФА, от статической обменной емкости (СОЕ), т.е. от концентрации сульфонатных групп в объеме мембранны. Видно, что уменьшение СОЕ от 2.0 до 0.7 мг-экв/г приводит к сильному падению удельной электропроводности от $\approx 10^{-2}$ до $6 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Представляет интерес сопоставление этих данных с аналогичной зависимостью для КОМ, приготовленных из сополимеров такого же химического строения [1], т.е. содержащих те же самые звенья, что и ПА-1 и ПФА. Дело в том, что в объеме мембранны, изготовленных из механической смеси полимеров, может создаваться другое распределение сульфонатных групп по сравнению с их распределением в мемbrane, изготовленной из сополимеров. В свою очередь, это должно было бы отразиться на расположении ионогенных и функциональных групп в ионных каналах мембранны.

Из рис. 1 следует, что зависимости $\lg \kappa$ от СОЕ для мембранны из смеси двух полимеров незначительно отличаются от аналогичных зависимостей для мембранны из сополимеров. Это однозначно указывает на то, что распределение молекул воды в объеме двух рассматриваемых мембранны отличается слабо и, по-видимому, близко к равномерному по объему. Такая специфика в распределении молекул H_2O в матрице полиамидов определяется одинаковой средней концентрацией взаимодействующих с молекулами воды амидных групп в смеси полиамидов и в сополимере [1] и проявляется в практическом совпадении зависимости числа молекул воды, рассчитанного в среднем на одно звено полимера, от СОЕ для обеих мембранны (рис. 2).

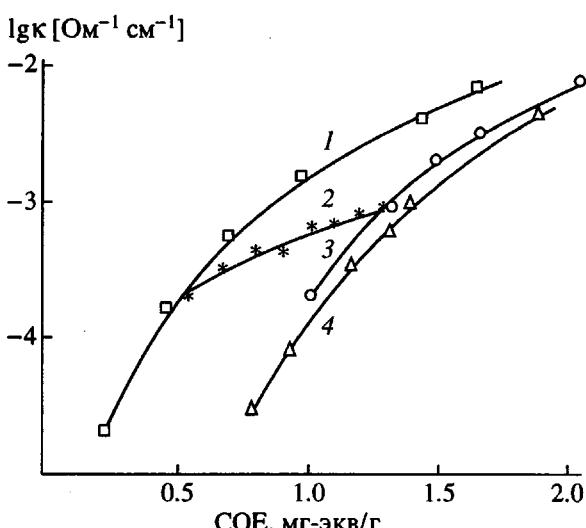


Рис. 1. Влияние величины СОЕ на удельную электропроводность ($\lg \kappa$) пленок, изготовленных из смеси ПА-1 + ПВХ (1), смеси ПА-2 + + ПВХ (2), сополимеров с различным содержанием фрагментов с группами SO_3Na (синтезированные из смеси 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты с *m*-фенилендиамином в различном соотношении и хлорангидрида изофталевой кислоты [1]) (3) и смеси ПА-1 + ПФА (4).

В каналах мембран, образованных из смеси ПА-1 + ПФА, сульфонатные группы должны чередоваться с амидными группами, как и в сополимере. Схематически канал, формирующийся в смеси ПА-1 + ПФА или в сополимере, можно представить в следующем виде:

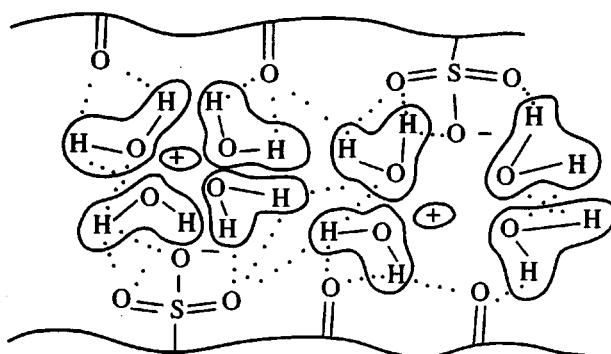


Схема 1

Смесь ПА-1 + ПВХ

ПВХ в отличие от ПФА не взаимодействует с ПА-1. Поэтому в пленке из ПА-1 + ПВХ реализуется гетерогенная структура. При испарении растворителя (ДМФА) в смеси полиамид-ПВХ происходит пространственное "расслоение" макромолекул из-за их плохой совместимости. Полиамидные молекулы с сульфонатными группами в Na^+ -форме и гидратирующие их молекулы воды выделяются в отдельные фазовые области с высокой концентрацией сульфонатных групп. В этих областях, окруженных участками малополярной фазы из ПВХ, формируются высокопроводящие для катионов каналы с повышенным содержанием воды. Очевидно, что в пересчете на одинаковую среднюю по объему мембранны концентрацию ионогенных групп каналы в мембранных из смеси ПА-1 + ПВХ должны иметь большие поперечные размеры, чем каналы в мембранных из чистого ПА-1.

С этой точки зрения показательно, что зависимость $\lg k$ от СОЕ для смеси ПА-1 + ПВХ расположена существенно выше таковой для смеси ПА-1 + ПФА: при одинаковых величинах СОЕ (1 - 1.5 мг-экв/г) значения k для мембран из смеси ПА-1 + ПВХ увеличиваются более чем в 10 раз по сравнению с мембранными из ПА-1 + ПФА. Наибольшее различие (≈ 50 раз) обнаруживается для КОМ с низким СОЕ (0.5 - 1.0 мг-экв/г). Этот результат подтверждает вывод о том, что в случае ПА-1 + ПВХ при сушке формируются каналы с высокой проницаемостью для ионов натрия, отличные по своему строению от мембранных из смеси ПА-1 + ПФА.

Рассчитанное число молекул воды на звено ПА-1 в мемbrane по мере увеличения доли ПВХ от 10 мас. % (СОЕ = 1.9 мг-экв/г) до 90 мас. %

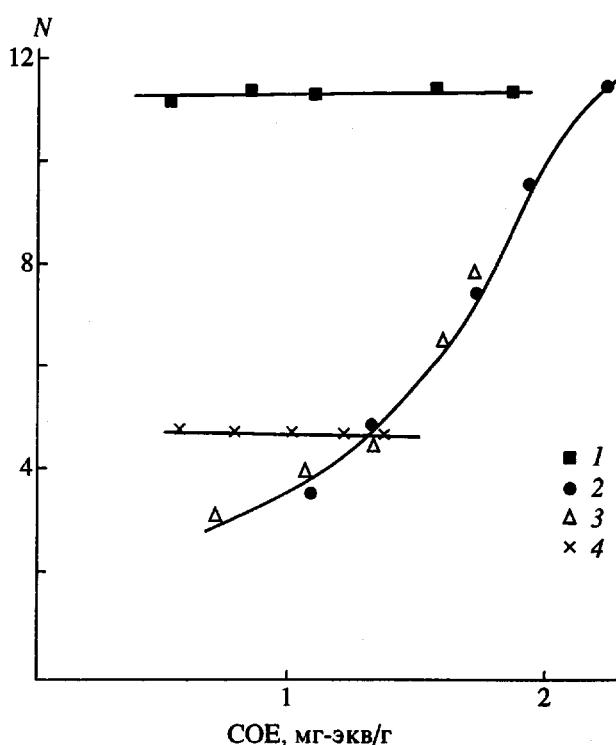


Рис. 2. Зависимость числа молекул H_2O , приходящихся на элементарное звено палиамида N , от величины СОЕ для ПА-1 + ПВХ (1), сополимера (2), ПА-1 + ПФА (3) и ПА-2 + ПВХ (4). Все сульфосодержащие полимеры в Na^+ -форме.

(СОЕ = 0.24 мг-экв/г) практически не изменяется и составляет ~ 11 - 12 молекул воды (рис. 2). Это означает, что процессы "расслоения" идут столь эффективно, что основные параметры канала фиксируются уже при относительно малом содержании ПВХ. Именно указанное высокое содержание H_2O в каналах вблизи звеньев полиамидных макромолекул и обеспечивает высокую удельную электропроводность КОМ.

При высоком содержании ПВХ система ПА-1 + ПВХ моделирует гетерогенные мембранны из смеси ПЭ и катионобменной смолы (МК-40), а также мембранны из ПВХ с привитыми макромолекулами полистирола, содержащего сульфонатные группы ("Neosepta", Япония) [2].

Наблюдаемое уменьшение k по мере увеличения содержания ПВХ (рис. 1) может быть обусловлено некоторым изменением геометрии каналов, проявляющимся в их локальных "сужениях" под воздействием макромолекул ПВХ. В местах сжатия уменьшается содержание воды и соответственно увеличивается сопротивление движению катиона. При значениях СОЕ < 0.8 мг-экв/г такие локальные "сужения" способствуют повышению

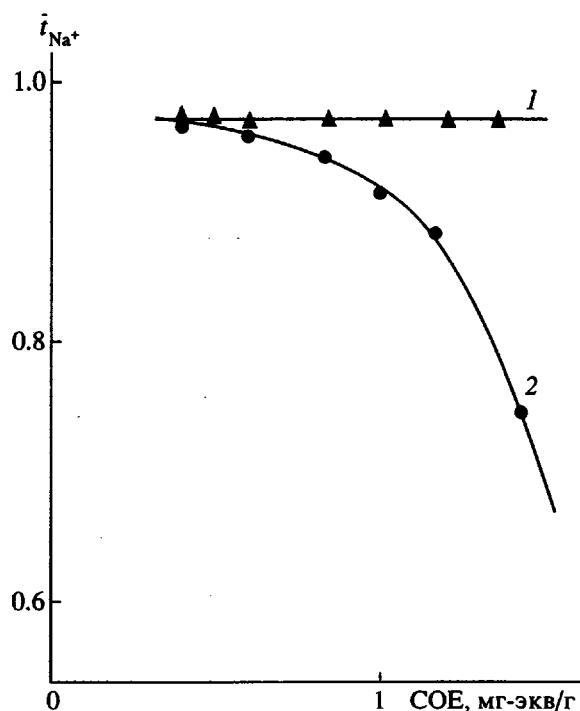


Рис. 3. Влияние величины СОЕ на число переноса i_{Na^+} ионов в мембранах из ПА-2 + ПВХ (1) и ПА-1 + ПВХ (2).

избирательности переноса катионов относительно аниона (рис. 3). Число переноса i_{Na^+} при этом повышается от 0.7 - 0.8 (СОЕ = 1.0 - 1.4 мг-экв/г) до 0.97 (СОЕ = 0.5 мг-экв/г).

Фрагмент канала, формируемого в мембране из ПА-1 с малым содержанием ПВХ и содержащего относительно много воды (≈ 10 - 12 молекул) вблизи звена, можно схематически представить в виде

Формирующиеся при увеличении содержания ПВХ сужения ионных каналов аналогичны по своему строению каналам с малым содержанием воды, представленным на схеме 1.

Важно отметить, что полученные значения удельной электропроводности близки к соответствующим значениям для перфорированных сульфокатионитовых мембран типа "Nafion" при тех же значениях СОЕ (0.6 - 1.0 мг-экв/г) [3]. Это обстоятельство указывает на возможное сходство в организации ионных каналов в этих разных системах.

Смесь ПА-2 + ПВХ

При использовании в смеси с ПВХ сополимера ПА-2, содержащего 40% фрагментов с группами SO_3^-Na^+ , в мемbrane, по-видимому, формируются ионные каналы несколько другого типа, чем в случае смеси ПА-1 + ПВХ. Это следует из того (рис. 1), что уменьшение концентрации ионогенных групп при понижении величины СОЕ от 1.3 мг-экв/г (исходный ПА-2) до 0.5 мг-экв/г сопровождается не столь сильным падением удельной электропроводности (рис. 1, кривая 3) по сравнению с мембранами из смеси ПА-1 + ПВХ. При СОЕ 0.5 - 0.7 мг-экв/г величина k для смеси ПА-2 + ПВХ приближается к таковой для смеси ПА-1 + ПВХ. Вероятно, при изготовлении пленки из раствора, содержащего ПА-2 + ПВХ, также происходит выделение взаимодействующих друг с другом полiamидных макромолекул в отдельные микрофазы. В этих областях формируются ионные каналы нового типа с меньшим числом молекул воды на звено (≈ 4.5).

Слабое падение k при уменьшении числа сульфокислотных групп (СОЕ изменяется в пределах от 1.3 до 0.5 мг-экв/г) может указывать, по-види-

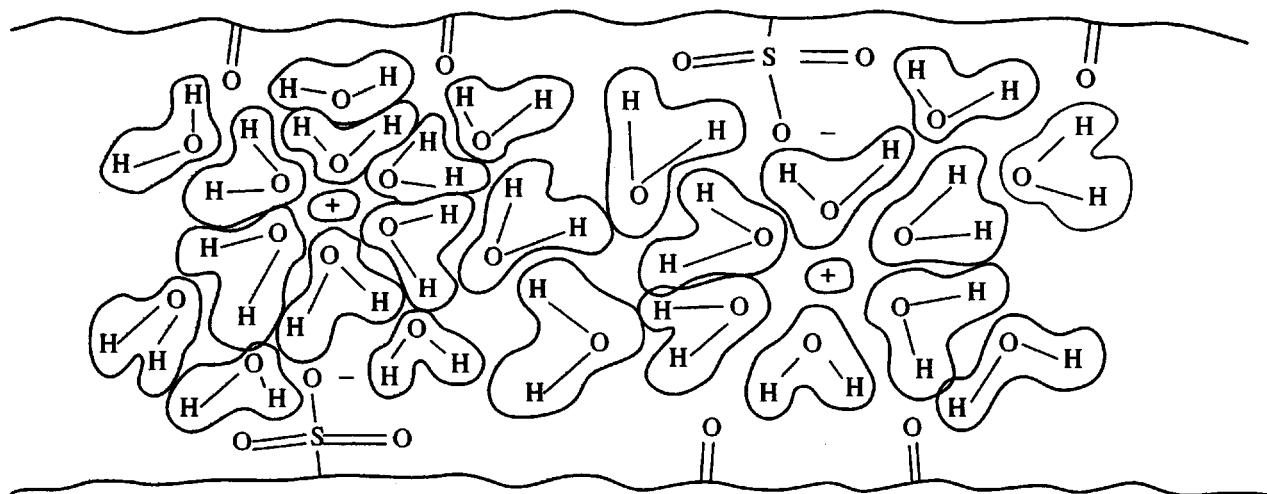


Схема 2

мому, на организацию достаточно однородных по структуре и степени гидратации протяженных ионных каналов. Причем структура таких каналов оказывается жесткой, практически не изменяющейся при увеличении доли ПВХ и проявляющей высокую избирательность при переносе катионов ($i_{\text{Na}^+} = 0.98$).

Приведенные данные оказываются полезными и для оценки числа молекул воды в областях сужения каналов в системе ПА-1 + ПВХ при малых СОЕ. Из рис. 3 следует, что только при $\text{СОЕ} < 0.5 \text{ мг-экв/г}$ возникает высокая избирательность к переносу катиона ($i_{\text{Na}^+} = 0.98$), близкая к таковой для сополимера ПА-2, содержащего $\approx 4 - 5$ молекул H_2O на звено. Вероятно, именно такое среднее число молекул H_2O находится в областях сужений каналов мембран из смеси ПА-1 + ПВХ.

Таким образом, в настоящей работе показано, что целенаправленный синтез ионообменных материалов с последующим формированием мембран, в том числе при введении в формовочный раствор других полимеров, открывает возможность создания ионообменных мембран с комплексом новых функциональных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Януль Н.А., Гитис С.С., Смирнов С.А., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
2. Sata T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 1063.
3. Кирш Ю.Э., Смирнов С.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 6. С. 970.

Electrochemical Properties of Cation-Exchange Membranes Based on Sulfonate-Containing Aromatic Polyamides and Polymers without Ionogenic Groups

Yu. E. Kirsh, N. V. Semina, N. A. Yanul', Yu. A. Fedotov, and S. F. Timashev

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Electrochemical properties of cation-exchange membranes prepared from mixture of sulfonate-containing polyamide and weakly interacting with it PVC (heterogeneous membranes) and strongly interacting with it poly(*m*-phenyl isophthalamide) (homogeneous membranes) were studied. Sulfonate-containing aromatic polyamide was synthesized from sodium salt of 4,4'-diaminodiphenylamine-2-sulfonic acid and chloroanhydride of isophthalic acid. As compared with homogeneous membranes, heterogeneous membranes show a sharp increase in specific electroconductivity in a wide range of static exchange capacity (10 - 50 times). This behavior was rationalized by the development of canals with increased water content in heterogeneous membranes.