

УДК 541.64:539.199

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ: РОЛЬ КОНФИГУРАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ ЦЕПИ И ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНОВ В РАЗДЕЛЕНИИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

© 1997 г. Ю. Э. Кирш*, П. А. Вдовин**, Ю. А. Федотов**, К. Н. Платонов**,
Н. Н. Смирнова**, О. Ю. Землянова*, С. Ф. Тимашев*

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Акционерное общество “Полимерсинтез”

600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 05.06.96 г.

Принята в печать 21.11.96 г.

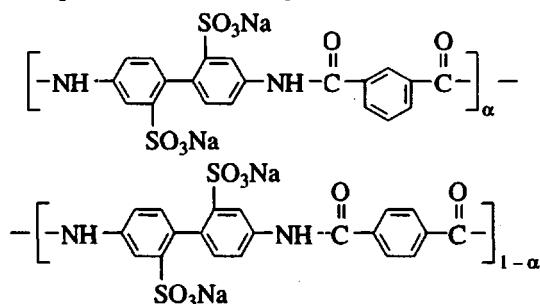
Исследованы избирательность и проницаемость мембранны из сульфонатсодержащего ароматического полиамида, в первапорационном процессе выделения воды из смесей со спиртами при варьировании состава барьерного слоя путем изменения соотношения хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и природы противоиона сульфокислотных групп в цепи. Наибольшей селективностью и проницаемостью обладает слой из полиамида с одинаковым мольным содержанием терефталевой и изофталевой компонент. Установлено, что параметр селективности является чувствительным к природе противоиона и растет в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \leq$ полизтиленимин, достигая в случае последнего значения 5.5×10^3 (отношение мольных концентраций воды и растворителя в пермеате) для водно-бутанольной смеси. Конфигурационное строение цепи влияет на коэффициент диффузии воды и характер его зависимости от парциального давления паров воды.

Ранее было обнаружено [1, 2], что тонкий разделительный слой из ПА, полученного путем конденсации 4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислоты с хлорангидридом изофталевой кислоты, обладает высокой избирательностью относительно переноса воды и значительной проницаемостью в первапорационном процессе разделения водно-органических смесей. Благодаря использованию широкого набора органических растворителей различного строения и их смесей с водой в широком интервале концентраций удалось выявить ряд физико-химических факторов, контролирующих этот процесс.

В настоящей работе выявлены новые факторы, влияющие на селективность и проницаемость таких слоев для молекул воды в сравнении с молекулами органических растворителей. Показано, что селективные и транспортные свойства активных слоев для разделения водно-органических смесей, определяемые гидратацией звеньев полимерной цепи, зависят от конфигурационного строения ПА-цепи, которое можно варьировать путем изменения мольного соотношения изофталевого и терефталевого хлорангидридов, а также природы противоионов сульфокислотных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПА описан в предыдущем сообщении [1]. Использовали хлорангидрид изофталевой (ИФК) и терефталевой (ТФК) кислот и их смеси в различном мольном соотношении. В результате получили набор полимеров с различным конфигурационным составом, который варьируется соотношением изофталевого (1 и 3 положения заместителей в бензольном кольце) и терефталевого (1 и 4 положения заместителей в бензольном кольце) компонентов. Строение исследуемых ПА можно представить в следующем виде:



Синтезировали ПА со 100%-ным содержанием ИФК (ПА-ИФК-100) и ТФК (ПА-ТФК-100) и

сополимеры с содержанием ИФК 80, 70, 50 и 30 мол. %. Все полимеры очищали от низкомолекулярных примесей диализом в целлофановых пакетах до отсутствия в воде хлорид-ионов.

Введение катионов (Na^+ , K^+ , Li^+ и Cs^+) осуществляли путем титрования 4,4'-диаминодифениламина-2,2'-сульфокислоты соответствующим основанием (NaOH , KOH , LiOH и CsOH). Затем этот мономер с определенным типом противоиона использовали для получения полимера. Метод диализа применяли для замены иона Na^+ в получении полимере в водном растворе $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Приготовление комплекса ПА с полиэтиленимином (ПЭИ) осуществляли в воде в слабокислой среде ($\text{pH} 4.0$). В качестве подложки применяли ультрафильтр марки УФФК. Тонкий слой на подложку наносили методом полива из 3%-ного (по массе) водного раствора ПА-2 в соответствующей форме.

Первапорационные свойства мембран изучали как описано в работе [2], при $T = 60^\circ\text{C}$ и под вакуумом ($p = 10 \text{ мм рт. ст.}$). Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушке, погруженной в жидкий азот. Состав конденсата (пермеата) определяли методом ГЖХ. Органическими растворителями служили метanol, этанол, изопропанол и *n*-бутанол.

Производительность мембранны J_w оценивали как массовое количество воды, прошедшей через единицу поверхности в единицу времени.

Для расчета коэффициента селективности S переноса воды через диффузионный разделительный слой в сравнении с переносом молекул органического растворителя использовали выражение $S = C_{\text{H}_2\text{O}}'' / C_{\text{орг. р.}}''$, где $C_{\text{H}_2\text{O}}''$ и $C_{\text{орг. р.}}''$ – соответственно, мольные доли этих компонентов в пермеате [2].

Коэффициент диффузии определяли весовым методом по кинетике сорбции паров воды в полимерной пленке. Для этого исследуемый образец предварительно выдерживали в вакууме ($p = 10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$) при комнатной температуре ($T \approx 23^\circ\text{C}$). Затем интервальным методом определяли привес пленки в парах воды: последовательно увеличивали давление паров после достижения сорбционного равновесия. Затем по полученной таким образом кинетической зависимости привеса пленки от времени для различных значений давления паров воды рассчитывали коэффициент диффузии. Применен метод линеаризации [3], позволяющий спрятывать сложную зависимость привеса образца от времени и использовать для расчета функциональный масштаб. Коэффициент диффузии при этом определяют по тангенсу угла наклона линейной зависимости.

Содержание воды в пленке определяли на сорбционной установке по привесу образца в парах воды, визуально (катетометр) фиксируя положения пленки, достигшей сорбционного равновесия в вакууме и в парах соответственно [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние конфигурационного состава цепи на первапорационные свойства разделительного слоя

Влияние содержания в полимере кислотных фрагментов (ИФК и ТФК), регулирующих конформацию цепи, заметным образом проявляется на первапорационных свойствах разделительного слоя мембран, изготовленных из этих полимеров. Как видно из рис. 1 и 2, транспорт воды через этот слой сложным образом зависит от состава цепи. Причем, при $\alpha = 50 \text{ мол. \%}$ (ИФК) даже обнаруживается максимум значений $\lg S$. Максимальная селективность сохраняется для слоя из этого ПА в смесях вода–этанол, вода–изопропанол и вода–бутанол при одном и том же содержании воды. Интересно, что только при $\alpha = 50\%$ влияние структуры на селективность проявляется достаточно заметно.

Увеличение $\lg S$ для слоя из ПА–ИФК-50 определяется структурным эффектом, поскольку для слоев, изготовленных из смесей двух гомополимеров при таком же соотношении ИФК и ТФК, подобного явления не наблюдается (рис. 1).

Существенно, что зависимость проницаемости барьера слоя для воды также определяется составом цепи (рис. 2). Видно, что наибольшая проницаемость характерна для слоя, изготовленного из сополимера с $\alpha = 50\%$, т.е. для того же сополимера, для которого обнаруживается и высокая селективность. Барьера слои, изготовленные из смеси гомополимеров, моделирующих состав сополимеров, характеризуются другими значениями J_w в отличие от сополимеров. Так, при переходе от ПА–ИФК-100 к его смесям с ПА–ТФК-100 происходит постепенное падение J_w по мере уменьшения α от 0.22 кг/м² ч для ПА–ИФК-100 и 0.04 кг/м² ч для ПА–ТФК-100 (рис. 2).

Для сополимеров прослеживается влияние первичной структуры цепи, в которой изменяется положение звеньев из-за различного сочетания ИФК- и ТФК-фрагментов. Самой высокой проницаемостью характеризуется слой, изготовленный из сополимера ПА–ИФК-50. Наиболее низкая проницаемость обнаружена для активного слоя на основе ПА–ТФК-100, что, по-видимому, обусловлено более плотной упаковкой вытянутых ПА-цепей из-за 1,4-положения заместителей в бензольном кольце. Вероятно, в этом случае уменьшается число каналов, проницаемых для воды. Цепи ПА–ИФК-100 из-за

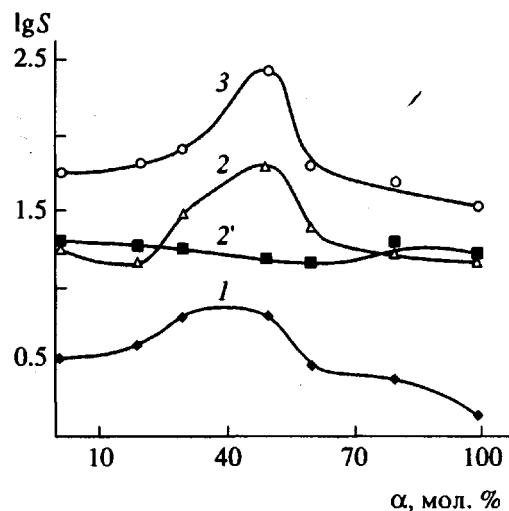


Рис. 1. Влияние содержания изофталевой компоненты α в смеси с терефталевой в ПА на избирательность S переноса воды в сравнении с этанолом (1), изопропанолом (2) и бутанолом (3) через слои, изготовленные из сopolимеров (1–3) и из смеси двух полимеров ПА-ИФК-100 и ПА-ТФК-100 (2'). $T = 60^\circ\text{C}$, $p = 10$ мм рт. ст., концентрация H_2O в растворителе 20 мол. %.

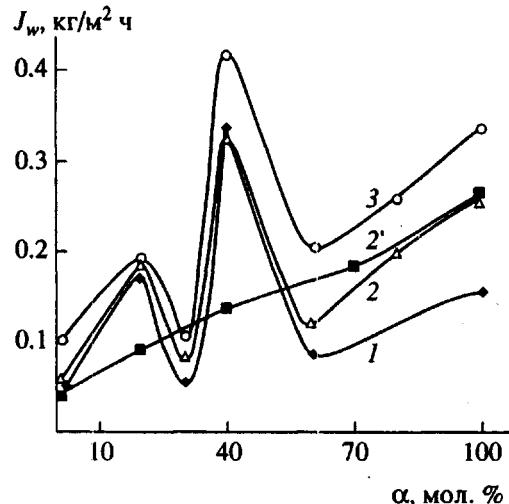


Рис. 2. Влияние содержания изофталевой компоненты α в смеси с терефталевой в ПА на поток воды J_w через барьерные слои, изготовленные из сopolимеров (1–3) и из смеси двух полимеров ПА-ИФК-100 и ПА-ТФК-100 (2'), смесей H_2O с этанолом (1), изопропанолом (2) и бутанолом (3). $T = 60^\circ\text{C}$, $p = 10$ мм рт. ст., концентрация H_2O в растворителе 20 мол. %.

1,3-положений в кольце создают более рыхлую упаковку в матрице.

Исследование полиэлектролитных свойств этих полимеров, а именно ПА-ИФК-100, ПА-ТФК-100 и ПА-ИФК-50 [5] выявило специфику их конформационного состояния в воде. Макромолекула ПА-ТФК-100 (1,4-положения заместителей в бензольном кольце кислотного фрагмента) характеризуется конформацией, близкой к стержнеобразной, что способствует сильным межцепочечным взаимодействиям макромолекул за счет водородных связей групп $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$.

Размер клубков макромолекул ПА-ИФК-50 в воде заметно отличается от размеров клубков макромолекул ПА-ТФК-100 и ПА-ИФК-100. Так, характеристическая вязкость для ПА-ИФК-50 превышает таковую в 10 раз и 3 раза в случае ПА-ТФК-100 и ПА-ИФК-100 при практически одинаковой ММ. Это позволяет утверждать, что различное конфигурационное строение цепи оказывает сильное влияние на конформационные свойства макромолекул в воде, что в дальнейшем воздействует на формирование внутренней структуры разделительного слоя в условиях приготовления пленок из водных растворов, содержащих указанные выше полимеры.

В результате при нанесении тонкого слоя водного раствора с последующим высушиванием на подложке для каждого из трех полимеров в пленке реализуется своя специфическая укладка полимерных цепей с формированием каналов про-

текания для молекул H_2O , зависящая от соотношения ИФК- и ТФК-фрагментов. Действительно, если коэффициент селективности для ПА-ИФК-100 и ПА-ТФК-100 слоев практически одинаков для исследованного ряда полимеров (рис. 1), то различия в проницаемости для воды J_w через слои из этих же полимеров являются весьма заметными (рис. 2). Так, J_w для слоя из ПА-ИФК-100, имеющего рыхлую упаковку, в 5–6 раз выше, чем для более плотного слоя из ПА-ТФК-100.

Возрастание селективности ($\lg S$) в ряду спиртов (рис. 1) определяется относительно малым разбросом характерных размеров каналов в жесткой матрице, сформированных в процессе изготовления мембранны. Размеры сечения каналов протекания в жесткой матрице контролируют входжение молекул различного размера [2], затрудняют проникновение молекул большего размера (изопропанол, ацетон, бутанол и др.) по сравнению с молекулами воды. Увеличение проницаемости J_w воды в ряду этанол, изопропанол и бутанол обусловлено ослаблением сил взаимодействия между молекулами H_2O и спиртов в этом ряду.

Влияние противоионов на селективность барьера слоя

Данные по селективности S и проницаемости Q барьера слоя, полученного из ПА-ИФК-100 с различными противоионами в первапорацион-

Влияние природы противоиона на первапорационные свойства слоя, изготовленного из ПА-ИФК-100 ($[H_2O] = 20$ мол. %, $T = 60^\circ C$, $p = 10$ мм рт. ст., ПА-ИФК-100)

Катион	S	Q	S	Q	S	Q
	этанол		изопропанол		<i>n</i> -бутанол	
Na ⁺	1.3	0.16	1.3	0.26	59	0.35
K ⁺	2.1	0.23	2.1	0.23	69	0.27
Cs ⁺	1.4	0.11	1.4	0.7	85	0.25
N ^{+(C_2H_5)_4}	1.5	0.18	1.5	0.20	102	0.24
ПЭИ	11.0	0.14	11.0	0.15	5500	0.18

ном процессе разделения смесей одного и того же состава, представлены в таблице.

Видно, что при увеличении размера противоиона сульфокислотной группы повышается селективность переноса молекул воды. Наибольшие эффекты наблюдаются при введении органических катионов (аммонийных солей), а именно, тетраэтиламмония и полиэтиленимина в protonированной форме. Размеры органической молекулы растворителя являются важными для селективного переноса молекул воды. В ряду изученных спиртов значение S увеличивается при переходе от эталона к изопропанолу и бутанолу. Проницаемость J_w воды через барьерный слой растет в ряду ПЭИ < N^{+(C₂H₅)₄} < Cs⁺ < K⁺ < Na⁺. Обращает на себя внимание тот факт, что при определенном выборе противоиона можно добиться 50–100-кратного увеличения селективности при весьма незначительном снижении проницаемости (1.6–2 раза).}

Данные рис. 1 и 2 и таблицы указывают на структурный характер проявления этих эффектов, а именно особую организацию каналов протекания в слоях из ПА-ИФК-50, связанную с конфигурационным составом цепи и типом противоионов.

Для выяснения механизма влияния конфигурационного состава и природы противоиона следует рассмотреть особенности гидратации функциональных групп в матрице и связанное с этим распределение молекул H₂O вдоль цепи. Первая особенность обнаруживается из данных о числе молекул воды N , приходящемся на одно звено, после того, как барьерный слой сформирован на подложке из водного раствора полимера и высушен при $T = 80$ –90°С. Это гидратное состояние является исходным состоянием для исследуемой пленки.

Существенно, что эта взаимодействующая с функциональными группами вода может быть удалена только при температуре 90–100°С под высоким вакуумом в течение 5–6 ч. Установлено, что в условиях первапорационного процесса (60°С и 10 мм рт. ст.) содержание воды в матрице изменяется незначительно по сравнению с содержанием воды в ней при комнатной температуре. Изменение концентрации воды в пленке удалось обнаружить только после нескольких дней такой обработки. В результате, молекулы воды в слое из этих материалов “фиксируют” транспортные пути для воды.

Входы в каналы ПА-слоя являются открытыми из-за присутствия молекул воды, которые молекулы растворителя не в состоянии перевести в раствор. Выход также остается открытым. При этом со стороны газо-паровой фазы в условиях вакуума и температуры первапорационного процесса эти молекулы остаются связанными с матрицей полимера, “фиксируя” каналы. Такая ситуация сохраняется вплоть до малых парциальных содержаний воды (0.5–5 мол. %) [5]. В ПА-матрице появляются каналы жесткой конструкции, с функциональными группами на “стенках”. Однако эта конструкция определяется конфигурационным составом цепи и природой противоиона – факторами, которые регулируют как среднее число молекул воды N на звено, так и их расположение вдоль звеньев цепи по длине каналов. Интересно, что полимер ПА-ИФК-50 содержит 6.5 молекул воды на звено, что превышает величину N для полимеров ПА-ИФК-100 (4, 5) и ПА-ИФК-70 (4, 8) и ПА-ТФК-100 (1, 7) и обусловливает повышенную J_w .

Было также обнаружено, что характер зависимости коэффициента диффузии $D_{\text{диф}}$ молекул H₂O, определенного сорбционным методом, в образцах ПА-ИФК-50, ПА-ИФК-70 и ПА-ИФК-

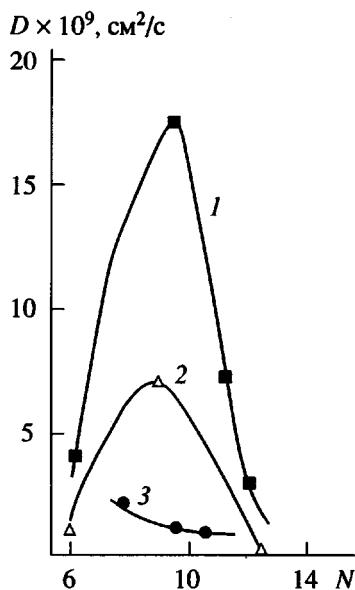


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D для воды в пленках, изготовленных из ПА-ИФК-100 (1), ПА-ИФК-75 (2) и ПА-ИФК-50 (3) в Na^+ -форме, от числа молекул воды N , приходящихся на одно звено ПА.

100 от числа молекул воды на звено (что варьируется давлением паров воды) существенно отличается друг от друга (рис. 3). Зависимость $D_{\text{диф}}$ от N имеет колоколообразный вид для ПА-ИФК-100 и ПА-ИФК-70, тогда как в случае ПА-ИФК-50 обнаруживается лишь слабое снижение $D_{\text{диф}}$ от N . При этом $D_{\text{диф}}$ существенно меньше (в ~10 раз) по сравнению с $D_{\text{диф}}$ для ПА-ИФК-100.

Изменение $D_{\text{диф}}$ в первых двух сополимерах при увеличении числа молекул H_2O на звено свидетельствует о возможности конформационной перестройки цепей при постепенном заполнении межцепного пространства молекулами воды. В пленке из ПА-ИФК-50, вероятно, формируются каналы с более жесткой структурой, в которых вода равномерно распределяется по всей длине в сравнении с каналами в ПА-ИФК-100 и ПА-ИФК-70. Можно полагать, что участки цепи с терефталевой кислотной компонентой, взаимодействующие между собой и равномерно распределенные в объеме матрицы, создают жесткую конфигурацию каналов, а участки цепи с изофталевой кислотной компонентой организуют пути протекания для воды.

В дополнение к результатам, приведенным на рис. 3, был измерен коэффициент диффузии для смеси ПА-ИФК-50 + ПЭИ (1:1 моль). Было уста-

новлено, что значение $D_{\text{диф}}$ является достаточно низким (1×10^{-9} см²/с) и слабо изменяется по мере увеличения N в пленке. Возможно, что макромолекулы ПЭИ из-за электростатического взаимодействия сульфокатионитовых групп ПА-2 и аммонийных групп ПЭИ ограничивают конформационные перемещения звеньев цепей, препятствуя возникновению локальных неоднородностей по числу молекул H_2O на различных участках канала. При этом следует обратить внимание на то, что исследуемая пленка содержала количество воды ($N \approx 6$ на звено), близкое к N для других полимеров.

Поскольку звено ПА имеет 4 центра взаимодействия с водой (2 амидные группы и 2 сульфокислотные группы), то природа противоиона также важна для распределения молекул H_2O вдоль этих функциональных групп. Можно полагать, что в ряду Na^+ , K^+ , Cs^+ , $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и ПЭИ из-за различного характера взаимодействия воды с катионами (наиболее сильное с Na^+ и наименее – с органическим катионом) число молекул воды, взаимодействующих с функциональными группами звена, будет возрастать. Это также является причиной равномерного распределения молекул воды вблизи звеньев цепей, образующих с водой каналы.

Таким образом, в диффузионном слое из ПА-ИФК-50 создается жесткая конструкция каналов, которая сохраняет определенные размеры входа для молекул H_2O и их выхода с определенным числом молекул воды, равномерно распределенных по каналу. В результате первапорационные свойства слоя (селективность и проницаемость) будут устойчивы к воздействию внешних факторов и особенно к концентрации воды в смеси, температуре и давлению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirsh Yu.E., Fedotov Yu.A., Semenova S.I., Vdovin P.A., Valuev V.V., Zemlianova O.Yu., Timashev S.F. // J. Membrane Sci. 1995. V. 103. P. 95.
2. Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Семенова С.И., Платонов К.Н., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 330.
3. Швыряев А.А., Бекман И.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1981. Т. 22. № 5. С. 517.
4. Валуев В.В., Землянова О.Ю., Семина Н.В., Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1667.
5. Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Артемьев Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.

Pervaporation Properties of Selective Layers Based on Sulfonate-containing Poly(phenylene Phthalamides): The Effect of the Configurational Chain Structure and Nature of Counterions on Pervaporation Separation of Aqueous–Organic Mixtures

Yu. E. Kirsh*, P. A. Vdovin**, Yu. A. Fedotov**, K. N. Platonov**,
N. N. Smirnova**, O. Yu. Zemlyanova*, and S. F. Timashev*

* State Research Center "Karpov Institute of Physical Chemistry", ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

** Polimersintez NPO, ul. Frunze 77, Vladimir, 660016 Russia

Abstract—For the membrane based on sulfonate-containing aromatic polyamides, pervaporation separation of water from water–alcohol mixtures was investigated. The selectivity and permeability of the membranes were studied as a function of the composition of the selective layer and the nature of counterion of the sulfo acid group. The composition of the selective layer was controlled by varying the ratio between terephthalic and isophthalic acid chlorides in the polymer chain. The selective layer based on polyamides containing equal molar fractions of terephthalic and isophthalic components was shown to be characterized by maximum selectivity and permeability. The selectivity coefficient depends on the nature of the counterion and increases in the following order: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{N}^+ (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \leq \text{poly}(\text{ethylenimine})$. In the last case, the selectivity coefficient (the ratio between the molar fractions of the water and solvent in the permeate) was equal to 5.5×10^3 for the pervaporation separation of water–butanol mixture. The diffusion coefficient of water and its dependence on partial water vapor pressure were found to be determined by a configurational chain structure.