

УДК 541.64:542.945.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И СТЕПЕНИ СУЛЬФИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН¹

© 2001 г. Е. Н. Комкова*, М. Wessling**, J. Krol**, H. Strathmann**, Н. П. Березина*

*Кубанский государственный университет
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

**University of Twente. Faculty of Chemical Technology
P.O. Box 217, 7500 AE, Enschede, The Netherlands

Поступила в редакцию 11.01.2000 г.
Принята в печать 31.08.2000 г.

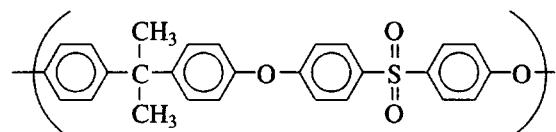
Изучено состояние воды в ароматических катионообменных мембранах на основе полисульфона и полиэфирэфиркетона с различной степенью сульфирования. Путем калориметрических, ИК-спектроскопических и кондуктометрических исследований выявлено влияние природы полимерной матрицы и степени сульфирования на физико-химические характеристики мембран. Установлено, что химическое строение полимерной матрицы и степень сульфирования существенно влияют на формирование транспортных каналов в структуре полимеров и электропроводящие свойства мембран.

ВВЕДЕНИЕ

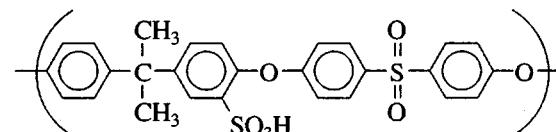
Влияние химического строения полимерных матриц на электрохимическое поведение ионообменных мембран особенно трудно выявить из-за множества факторов, влияющих на их свойства. Основную группу промышленных мембран составляют гетерогенные мембранны на основе ионообменных смол. Данные композиции являются сложными многофазными системами и включают помимо ионообменных смол инертный наполнитель (ПЭ или ПВХ и другие), а также армирующие ткани (лавсан, капрон). Кроме того, условия приготовления гетерогенных полимерных мембран (высокотемпературное вальцевание и последующее прессование) не могут не сказаться на их свойствах [1]. В группе гомогенных мембран на перфторированной основе типа "Нафцион" модификация химического строения производится за счет изменения длины полимерных сегментов, изменения природы функциональных

групп или обработки поверхности мембран аминирующими агентами [2].

Выявление роли химической природы полимерной матрицы проведено в данной работе на примере ароматических линейных полимеров, поскольку ионообменные мембранны, приготовленные на их основе, не требуют введения дополнительных уплотняющих и армирующих материалов. В связи с этим в настоящей работе использованы следующие полимеры: полисульфон и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и их сульфопроизводные СПС и СПЭЭК:



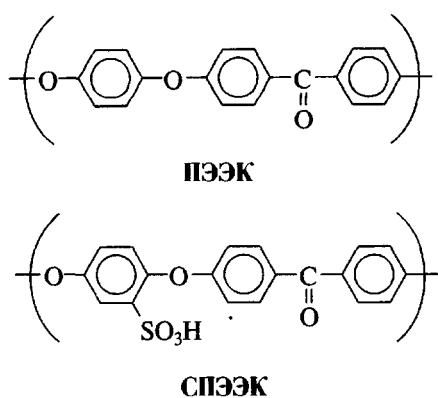
Полисульфон



СПС

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского электротехнического университета им. В.И. Ульянова (Ленина) (грант, з/н 221) и Нидерландской организации по кооперации в области науки и культуры, а также фонда INTAS (грант 97-10550).

E-mail: berezina@chem.kubsu.ru (Березина Нинель Петровна).



В последнее время данные материалы получили широкое применение благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, таким как термостабильность, устойчивость к окисляющим агентам и изменениям pH, высокая прочность и эластичность, а также низкая текучесть даже при повышенных температурах [3]. Кроме того, для данных полимеров возможно проведение реакций электрофильного замещения. Так, введение сульфогрупп позволяет создать функциональные центры в структуре полимеров и придать последним ионселективные свойства [4, 5]. Производные этих полимеров растворимы в полярных растворителях – ДМФА, ДМАА и ДМСО, которые используют в отливочных растворах при мокром способе формования мембран. На примере данных полимеров и их сульфопроизводных удобно проследить влияние полимеробразующих групп и степени химического модифицирования на функциональные характеристики мембран, приготовленных на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфирование полисульфона осуществляли в дихлорэтане с использованием в качестве сульфирующего агента хлорсульфоновой кислоты [6]; варьированием количества последней изменяли степень сульфирования полимера α . Реакцию проводили в течение 2 ч при 25°C. Осажденный сульфирированный продукт отфильтровывали, промывали 200 мл дихлорэтана, и растворяли в 50 мл ДМФА. Полученный раствор осаждали в 800 мл этилового спирта при непрерывном перемешивании. Осажденный полимер отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Полученный продукт сушили при 60°C в атмосфере азота.

Отличительной особенностью ПЭЭК является то, что этот полимер при 25°C не растворим ни в одном из известных растворителей. Исключение составляют концентрированные кислоты (серная [5], смеси серной и метансульфокислоты

[7]), которые одновременно являются и растворителями и сульфирующими агентами. Кроме того, степень сульфирования ПЭЭК – функция нескольких параметров: концентрации полимера, температуры и продолжительности проведения реакции. Методические и кинетические особенности сульфирования ПЭЭК с помощью концентрированной серной кислоты исследованы авторами работ [8–11]. В настоящей работе сульфирование ПЭЭК проводили с помощью 97%-ной серной кислоты в различных режимах: при 25°C в течение 100 ч и при 55°C в течение 19 ч. Выбор данных условий проведения реакции основывался на экспериментальных результатах авторов работы [11], согласно которым при выбранном режиме $\alpha > 0.7$. Полимерные композиции с $\alpha < 0.7$ полностью не растворимы в полярных растворителях, таких как, например, ДМФА, а лишь наблюдают в них, что исключает возможность приготовления полимерных пленок из растворов. По истечении времени сульфирования полученный раствор осаждали малыми порциями в охлажденной до 0°C дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. Осадок в виде белых хлопьев отфильтровывали и промывали дистиллированной водой для удаления избытка кислоты. Полученный продукт сушили при 0°C в атмосфере азота.

Образцы исходных и модифицированных полимеров с различной степенью сульфирования помещали в сушильный вакуумный шкаф на 72 ч при 110°C. Температуру стеклования полимеров определяли с использованием прибора "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости нагревания 20 град/мин. Масса образца ~7 мг.

Для снятия ИК-спектров полимеры дополнительно измельчали, а затем спрессовывали с КВг в виде таблеток. Для получения ИК-спектров в области 4000–400 cm^{-1} использовали спектрометр "Bio-Rad FTS-60".

На основе сульфированных материалов готовили полимерные пленки (Н⁺-форма). Для этого навеску СПС растворяли в ДМФА для получения 20%-ного раствора, а СПЭЭК – в ДМАА (или ДМФА) для получения 12–15%-ных растворов. Полученные растворы отфильтровывали под давлением ~3 атм через фильтры типа "Millipore" с диаметром пор 2.7 мкм, а затем в атмосфере азота поливали на стеклянную полированную поверхность. Пленки сушили при комнатной температуре в боксе в атмосфере азота в течение 24 ч, а затем в вакууме при 60°C в течение 48 ч. Пленки имели толщину 100–120 мкм. Всего было приготовлено 10 пленок, из которых для дальнейшего исследования было отобрано четыре образца.

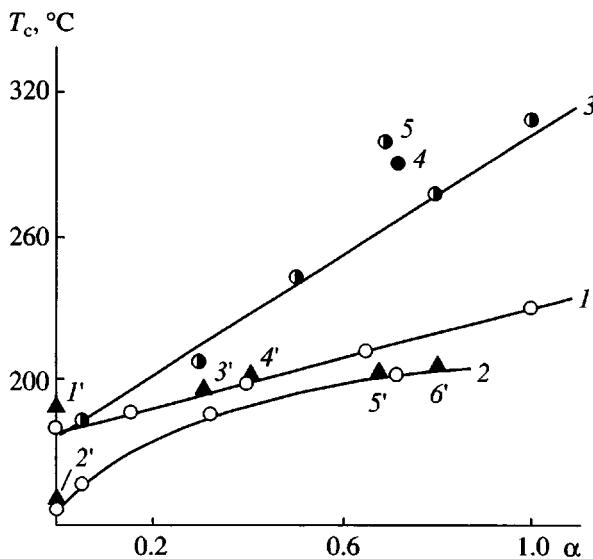


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от степени сульфирования полимеров. Литературные данные: кривая 1 для H^+ -формы СПС [14, 15]; кривая 2 для H^+ -формы СПЭК [5]; кривая 3 – Na^+ -форма СПС [15]; точки 4, 5 – для Na^+ и Zn^{2+} -формы СПЭК соответственно [5]; данные настоящей работы: точки 1' – полисульфон (исходный полимер), 2' – ПЭК (исходный полимер), 3' – СПС-1, 4' – СПС-2, 5' – СПЭК-1, 6' – СПЭК-2.

Подготовку мембран к исследованию проводили следующим образом: мембранны переводили в Na^+ -форму путем погружения их в насыщенный раствор хлорида натрия на 48 ч со сменой порций раствора. Затем мембранны отмывали дистиллированной водой до постоянных значений электросопротивления раствора. В соответствии с поставленными экспериментальными задачами образцы мембранны приводили в равновесие с растворами $NaCl$ в заданном интервале концентраций.

Для полимерных пленок определяли стандартный набор физико-химических характеристик: толщину мембранны d (м), влагосодержание W (%), обменную емкость E (мг-экв/г), гидратную емкость n_m

(моль H_2O /моль SO_3^-) [12], число переноса t_{Na}^+ и поверхностьное сопротивление R ($\Omega \text{ см}^2$). Кроме того, для исследуемой серии мембранны получили концентрационные зависимости удельной электропроводности в растворе хлорида натрия. Числа переноса противоионов определяли потенциометрическим методом, поверхностьное сопротивление – методом вольтамперометрии путем съемки вольтамперных кривых в системе мембрана–раствор электролита и в исходном растворе. Данные методы используют для тестирования ионообменных мембранны в Группе

мембранный технологии Университета г. Твента (Нидерланды). Для измерения электропроводности мембранны использовали ртутно-контактный метод [13], применяемый в лаборатории мембранных материаловедения кафедры физической химии Кубанского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные по температуре стеклования, взятые из работ [5, 14, 15] для не модифицированных полисульфона, ПЭК и их сульфопроизводных с различной величиной α . На графики нанесены значения T_c образцов полимеров, исследованных в настоящей работе. По этим графикам определены их степени сульфирования, приведенные в табл. 1, в которой содержатся также данные по обменной емкости полимерных пленок, изготовленных на основе соответствующих сульфированных полимеров.

Согласно современным представлениям, T_c должна в значительной мере зависеть от полярности полимеров, влияющей как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, величина T_c различна для полимеров разной ММ [16, 17].

Как видно из рис. 1 и табл. 1, исходные полимеры имеют достаточно высокую температуру стеклования. Это обусловлено тем, что данные полимеры являются полностью ароматическими и содержат полярные группы $>C=O$, $-SO_2-$, $-O-$, наличие которых усиливает межмолекулярные взаимодействия. Следствием последнего является высокая величина потенциального барьера вращения и незначительная гибкость полимерной цепи. Наибольшее значение T_c , равное 186.6°C, среди исходных полимеров отмечено для полисульфона. Наличие двух метильных заместителей при одном и том же атоме углерода в структуре полисульфона приводит к большим пространственным затруднениям, что обуславливает более высокую жесткость цепи [18, 19].

На рис. 1 также приведены точки, соответствующие $\alpha = 0.7$ для СПЭК- полимеров в H^+ -, Na^+ - и Zn^{2+} -формах. По величине T_c данные полимеры можно расположить в следующий ряд: $H^+ < Na^+ < Zn^{2+}$. Сопоставление зависимостей $T_c - \alpha$ для H^+ - и Na^+ -форм, представленное авторами работы [5], указывает на сильный энергетический эффект, связанный с изменением природы противоиона. По-видимому, переход к Na^+ -, Zn^{2+} -формам сопряжен с большими энергетическими затратами на фазовый переход, который свидетельствует об

увеличении жесткости полимерного каркаса за счет электростатического взаимодействия.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры исходных и синтезированных полимеров. Как видно из рис. 2, самой интенсивной в диапазоне частот 4000–2000 см⁻¹ является полоса группы OH в связанной форме, расположенная при $\nu \sim 3400$ см⁻¹. Валентное колебание ν_{OH} – одно из наиболее характерных для ИК-спектров заряженных полимерных материалов. Положение и характер полосы зависят от степени участия гидроксильной группы в водородной связи. Водородная связь изменяет силовую постоянную связи O–H и, следовательно, приводит к уменьшению частоты колебаний. Для всех образцов модифицированных полимеров в области 3700–3200 см⁻¹ характерно наличие лишь одного максимума при 3435–3451 см⁻¹. В этом случае водородная связь осуществляется по типу вода–вода [20]. Отсутствие полос поглощения в области ~ 3220 см⁻¹ свидетельствует о том, что групп OH, связанных по типу вода–сульфогруппа, в образцах не содержится. Следовательно, при высушивании образцов удаляется вода, непосредственно связанная с сульфогруппами. Обратный эффект наблюдается как для перфторированной мембранны типа Nafion-120 [21], так и для смолы КУ-2 на основе сульфирированной полистирольной матрицы, сшитой дивинилбензолом [22]. После высушивания образцов на ИК-спектрах этих полимерных материалов присутствуют полосы поглощения при 3222 и 3080 см⁻¹ (Nafion-120) и 3220 см⁻¹ (КУ-2), свидетельствующие об образовании водородной связи по типу вода–сульфогруппа, а водородные связи типа вода–вода отсутствуют.

Таким образом, на примере исследуемых сульфопроизводных полисульфона и ПЭЭК мы встречаем иной тип распределения водородных связей. Вероятнее всего, в силу линейности этих полимеров и отсутствия сшивающих агентов сульфогруппы, расположенные на полимерной цепи, “не защищены” от дегидратации при повышенных температурах. С другой стороны, между полимерными цепями достаточно пространства для реализации выгодной в геометрическом отношении связи типа вода–вода. Данное предположение подтверждается исследованиями авторов работы [23]. Для пористого катионита КУ-23 интенсивность максимума при $\nu = 3220$ см⁻¹ слабее, чем для гелевого КУ-2. В макропористом катионите из-за наличия свободных полостей, также возможно существование связей типа вода–вода. Кроме того, при уменьшении содержания дивинилбензола в матрице также увеличивается доля таким образом связанный воды, поскольку слабосшитая матрица пре-

Таблица 1. Влияние степени сульфирования полимеров и природы противоиона на величину температуры стеклования

Полимерная композиция	T_c , °C	E , мг-экт/г	α
Полисульфон	186.6	–	–
СПС-1 (H ⁺)	192.2	0.84	0.30
СПС-2 (H ⁺)	203.6	1.10	0.42
СПС (Na ⁺) [15]	240.0	–	0.50
ПЭЭК	145.0	–	–
СПЭЭК-1 (H ⁺)	190.0	1.04	0.70
СПЭЭК-2 (H ⁺)	202.5	1.50	0.82
СПЭЭК (Na ⁺) [5]	291.0	–	0.72
СПЭЭК (Zn ²⁺) [5]	300.0	–	0.69

пятствует десорбции растворителя из фазы сорбента.

В табл. 2 приведены рассчитанные величины энергии водородной связи E_h [24], энталпии ΔH [25], силовой постоянной водородной связи K_h см⁻² [26], силовой постоянной ковалентной связи K_{OH} [26], длины водородного мостика R_{OH} [22]. В таблице также содержатся данные расчета указанных параметров для катионита КУ-2 (H⁺-форма) [22] и мембранны “Nafion-120” [21]. Как видно, энергетические и силовые характеристики водородной связи исследуемых мембран лежат в узком интервале величин, но значительно отличаются от значений для КУ-2 и “Nafion-120”.

На рис. 3 приведены ИК-спектры полисульфона, ПЭЭК и их сульфопроизводных в области 2000–400 см⁻¹. При сопоставлении спектров исходных и модифицированных полимеров отчетливо прослеживается появление полос поглощения при 1252 см⁻¹, 1080 см⁻¹, 1024 см⁻¹ и 709 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям следующих связей: асимметричной и симметричной O=S=O; S=O и S–O [5], интенсивность которых зависит от степени сульфирования полимеров. Идентификация новых полос в спектрах СПС затруднена, так как в исходном полимере уже присутствовала группа SO₂. Однако на спектрах смесей полисульфона с СПС отмечено изменение частотного диапазона и интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей O=S=O, S=O, S–O по сравнению со спектрами смесей ПЭЭК–СПЭЭК. Во всех случаях интенсивность валентных

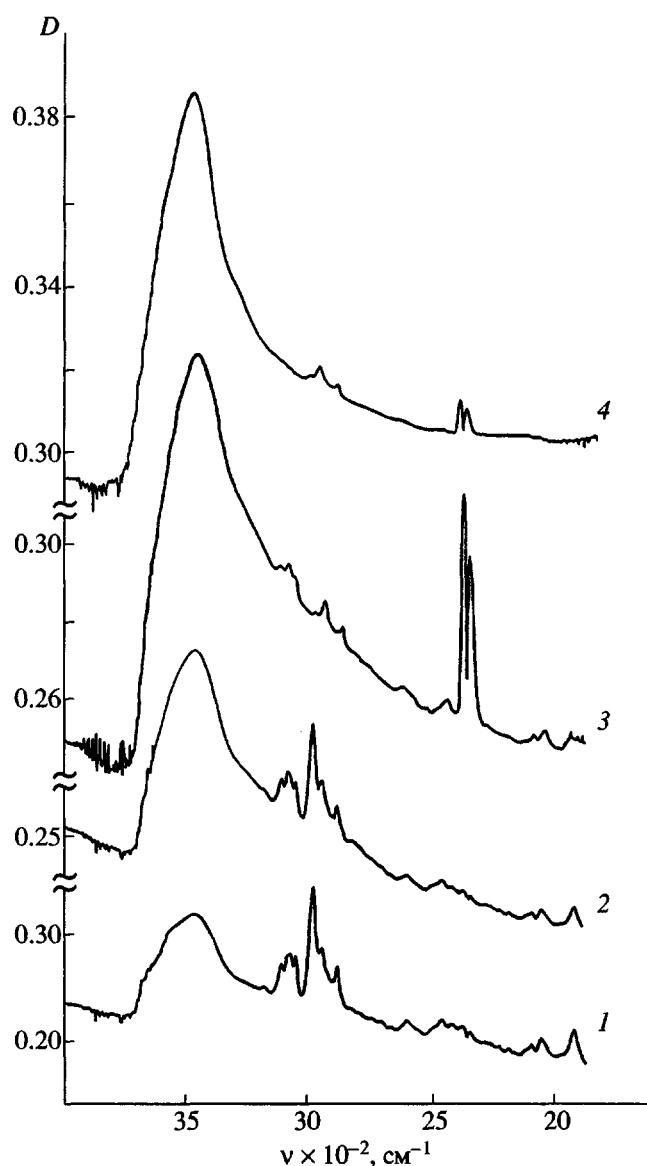


Рис. 2. ИК-спектры полимеров с различной степенью сульфирования в области 4000–2000 см⁻¹: 1 – СПС-1, 2 – СПС-2, 3 – СПЭЭК-1 и 4 – СПЭЭК-2.

колебаний характеристических связей сульфогруппы возрастает с увеличением степени сульфирования полимеров. При сульфировании ПЭЭК наблюдаются более существенные изменения интенсивности полос поглощения, чем при сульфировании полисульфона.

Как видно из рис. 3а, валентные колебания карбонильной группы до и после сульфирования находятся в одном частотном диапазоне (1656–1631 см⁻¹), и их интенсивность изменяется при модификации полимера. Кроме того, полоса карбонильного поглощения расщеплена, что обуслов-

лено образованием резонансных структур посредством водородных связей с молекулами воды [27].

Полоса при $\nu = 1180$ см⁻¹ относится к асимметричным валентным колебаниям эфирной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Для полимеров на основе ПЭЭК интервал частот проявления данной полосы поглощения незначительно смещается в высокочастотную область 1183–1187 см⁻¹, но ее интенсивность при повышении степени сульфирования уменьшается более, чем вдвое. Для полимеров на основе полисульфона группе $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ соответствует полоса поглощения в более низкочастотной области – при $\nu = 1169$ см⁻¹, а ее интенсивность уменьшается на 10–12%. Изменения интенсивности полосы поглощения эфирных групп являются результатом взаимодействия этих групп посредством водородных связей как с молекулами воды, так и с сульфогруппами за счет внутримолекулярной ассоциации. В случае полимеров ПЭЭК- SO_3H вклад участия групп $>\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в образование ассоциатов посредством водородных связей значительно больше.

Количественная информация о морфологических особенностях полимерных матриц полисульфона и ПЭЭК необходима при изучении проводящих свойств ионообменных мембран. Известно, что электропроводность является важнейшей характеристикой функциональных свойств заряженных полимерных мембран. Изучение изменения электропроводности мембран в широком концентрационном диапазоне позволяет провести оценку их структурной неоднородности [28]. В настоящей работе изучены концентрационные зависимости электропроводности мембран на основе полисульфона и ПЭЭК в растворах NaCl . Электропроводность этих образцов сопоставлялась с данными по исследованию электропроводности коммерческих электродиализных мембран типа CL-25T (Токуяма Сода, Япония), рассматриваемых в качестве эталонных. На рис. 4а приведены концентрационные зависимости удельной электропроводности экспериментальных образцов мембран в области концентраций 0.01–0.1 М растворов NaCl . Как известно из работ [12, 13, 28, 29], для большинства сульфокатионитовых мембран в этой области концентраций находятся значения координат точек изоэлектропроводности – $K_{\text{изо}}$ и $C_{\text{изо}}$. Их определяют графически как точки пересечения концентрационных зависимостей электропроводности мембран, приведенных в равновесие с соответствующим раствором электролита, и электропроводности раствора (рис. 4а). Таким образом, выявляется характерная концентрация равновесного раствора, при которой проводящие свойства мембранны и раствора одинаковы. Согласно

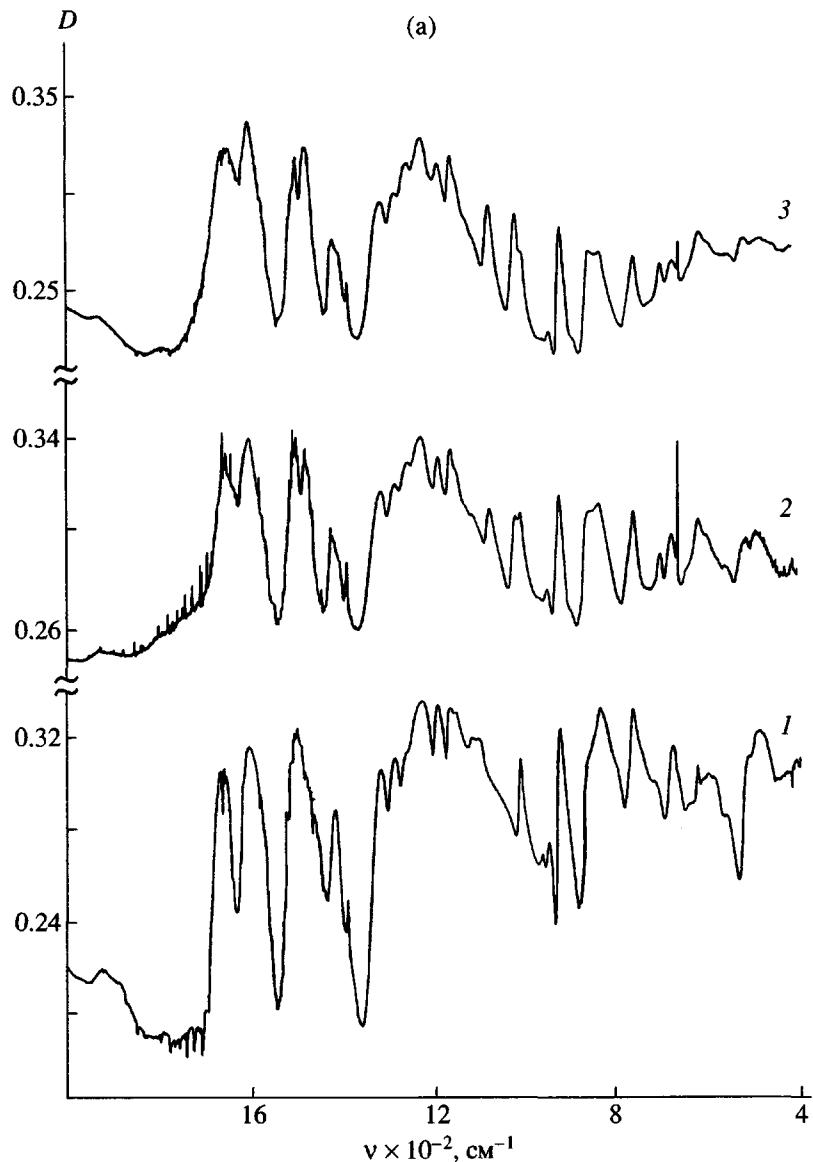


Рис. 3. ИК-спектры ПЭЭК (а) и ПС (б) (1) и их сульфопроизводных (2, 3) в области 2000–400 см⁻¹.

модельным представлениям о механизме проводимости заряженных полимеров, насыщенных раствором электролита, измеряемое значение электропроводности полимерной пленки является эффективной величиной, зависящей как от переноса противоионов, так и от переноса ионов необменно сорбированного электролита. Мембрана может быть представлена как двухфазная проводящая система [12], состоящая из гелевой, или кластерной фазы (совокупность ион-дипольных ассоциатов вблизи ионогенных групп), а также фазы межкластерного раствора. При этом $K_{изо}$ характеризует также электропроводность кластерной фазы, что позволяет проводить более корректное сравнение проводящих свойств полимерных мембран.

В табл. 3 приведены также основные функциональные характеристики мембран. Сравнение результатов изучения обменной емкости, гидратной емкости n_m и $K_{изо}$ мембран, приведенных в табл. 3, позволяет сделать вывод о влиянии морфологических особенностей исследованных полимеров на их электропроводящие свойства. Так, установлено, что для мембран СПС-2 и СПЭЭК-1 достигается одинаковое значение обменной емкости на 1 г сухого полимера, несмотря на различную степень сульфирования. Это объясняется различной топологией полимерных цепей в зависимости от степени сульфирования. Более высокая гидратная емкость СПЭЭК-1 связана с двумя факторами: с гидратацией сульфогрупп и гидро-

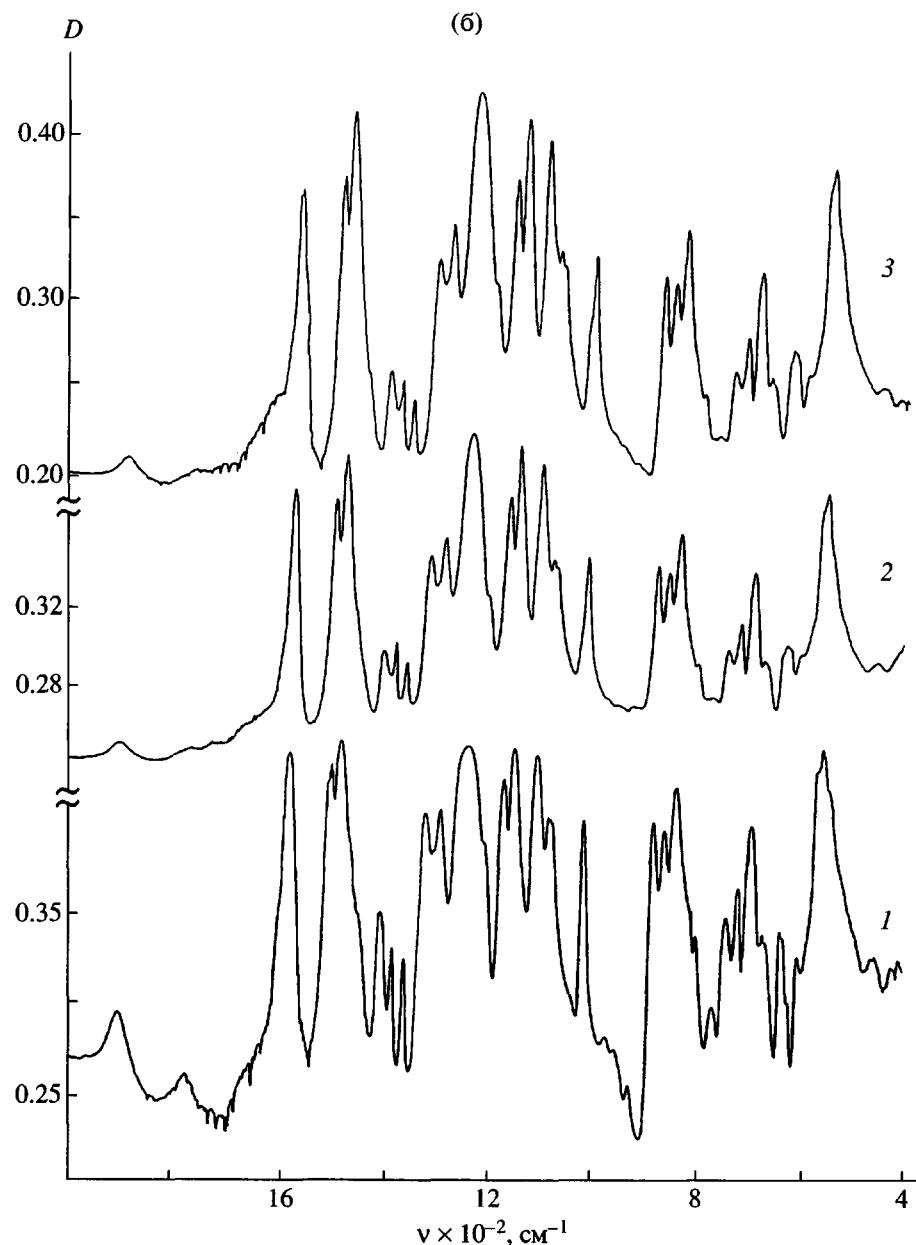


Рис. 3. Окончание.

фильтностью полярных групп ($>\text{C=O}$, O). Несмотря на более высокую влагоемкость СПЭЭК-1, электропроводность кластерной фазы близка к электропроводности СПС-2.

Как следует из табл. 3, мембранны на основе полисульфона характеризуются достаточно высокими значениями обменной емкости, но остальные характеристики мембран в ~2 раза ниже. Это обусловлено высокой жесткостью полимерной цепи полисульфона, а также более низкой величиной α (0.30–0.42). Следовательно, более редкое расположение сульфогрупп на полимерной цепи

полисульфона затрудняет формирование единого проводящего канала для переноса противоионов. В отличие от полисульфона, в случае композиций на основе ПЭЭК карбонильная и эфирная группы оказывают существенное влияние на образование сетки водородных связей по всей структуре полимеров. Кроме того, "частота" распределения сульфогрупп ($\alpha = 0.7\text{--}0.82$) на полимерной матрице ПЭЭК в 2 раза выше.

При сопоставлении образцов СПЭЭК-1 и СПЭЭК-2 видно, что увеличение обменной емкости в 1.5 раза согласуется с аналогичным возрас-

Таблица 2. Энергетические и силовые характеристики водородной связи сульфокатионитовых материалов в H^+ -форме

Полимерная композиция	ν_{OH}	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	E_{H}	ΔH	$K_{\text{H}} \times 10^5$	$K_{\text{OH}} \times 10^6$	$R_{\text{OH...O}}, \text{\AA}$
	см^{-1}		кДж/моль		см^{-2}		
СПС-1	3451	249	17.61	21.40	2.31	10.87	2.7833
СПС-2	3448	251	17.79	21.51	2.34	10.86	2.7828
СПЭЭК-1	3447	252	17.84	21.55	2.35	10.85	2.7825
СПЭЭК-2	3435	264	18.68	22.05	2.46	10.75	2.7798
КУ-2 [22]	3220	480	33.80	29.70	4.46	9.03	2.7316
Nafion-120 [21]	3222	478	33.70	29.63	4.43	9.05	2.7314

танием гидратной емкости, но при этом электропроводность кластерной фазы возрастает в 3 раза. Данный эффект указывает на появление дополнительного пути переноса ионов. С кинетической точки зрения такой результат можно интерпретировать как снижение энергии активации переноса ионов, что согласуется с эффектом, обнаруженным при исследовании температур стеклования образцов. Увеличение степени сульфирования повышает температуру стеклования полимера в сухом состоянии. При гидратации этого полимера энергия, необходимая для "обводнения" полимерной матрицы, меньше для более сульфированной модификации, а эффект "раздвижения" полимер-

ных цепей – больше. Таким образом, проводимость по кластерной части обеспечивается более протяженной зоной гидрофильной "смазки" на матрице. Аналогичная проводимость кластерных участков эталонной мембранны CL-25 T по сравнению с СПЭЭК-2 может быть связана с другой морфологией сшитых ионообменников, содержащих в композиции инертные наполнители [30]. При сопоставлении этих двух полимеров обнаруживается разная степень набухания при одной и той же обменной емкости (табл. 3). Из приведенных в таблице данных видно, что в мембранах СПЭЭК-2 имеется дополнительное количество воды, сорбированной за счет гидратации сульфо-

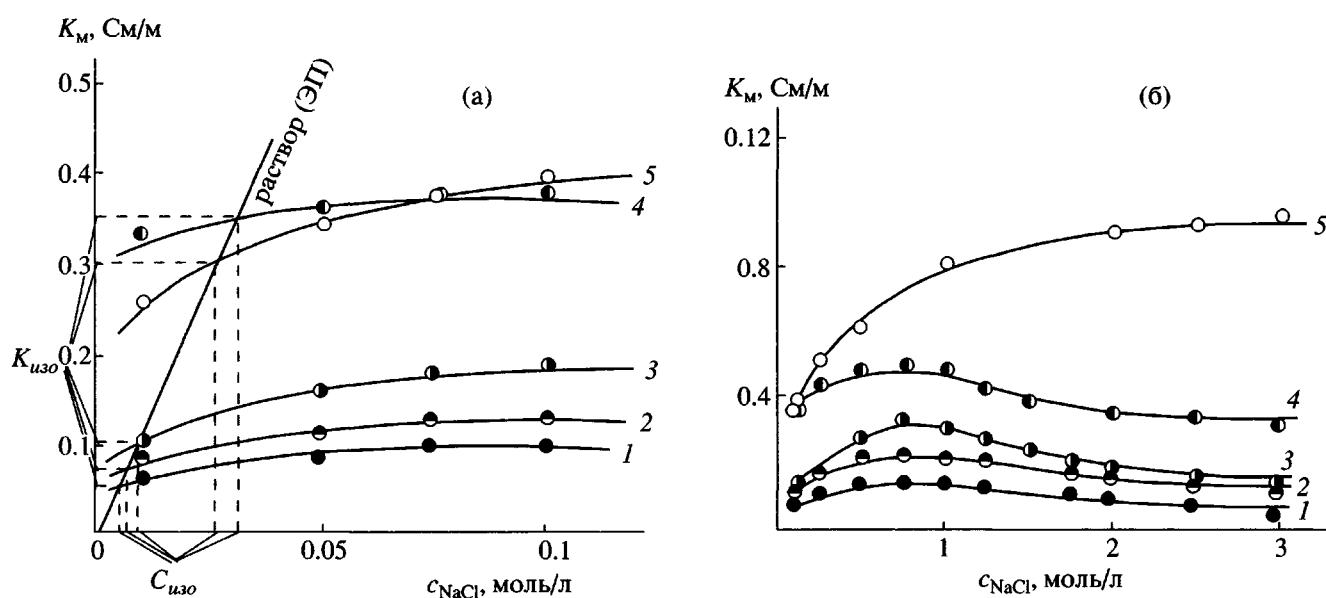


Рис. 4. Концентрационные зависимости электропроводности мембран в области 0.01–0.1 (а) и 0.1–0.3 М NaCl (б): 1 – СПС-1, 2 – СПС-2, 3 – СПЭЭК-1, 4 – CL-25T и 5 – СПЭЭК-2. ЭП – электропроводность.

Таблица 3. Физико-химические характеристики сульфокатионитовых мембран

Мембрана	$d \times 10^4$, м	W, %	E, мг-экв/г	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻	$R \times 10^{-4}$, Ом м ²	t_{Na}^+ (0.1 М/0.5 М NaCl)	$K_{\text{изо}}$, См/м
СПС-1	1.00	10.1	0.84	6.68	2.9	0.93	0.06
СПС-2	1.20	15.0	1.10	7.58	2.5	0.95	0.08
СПЭЭК-1	1.10	24.7	1.04	13.72	1.1	0.96	0.10
СПЭЭК-2	1.20	53.9	1.41	21.23	0.9	0.90	0.30
CL-25T	1.50	33.0	1.50	12.22	1.3	0.96	0.35

групп и участия в образовании водородных связей карбонильной и эфирной групп. Эти результаты согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Изучение электропроводности мембран в широком диапазоне концентраций равновесного раствора также позволяет выявить структурные различия мембран, что иллюстрирует рис. 6. Видно, что полные концентрационные зависимости электропроводности мембран СПС-1,2, СПЭЭК-1, CL-25T имеют экстремальный характер. Такой вид кривых типичен для многих ионообменных мембран и объясняется проявлением эффектов межионных взаимодействий и дегидратации мембран при $c > 1$ моль/л. Для мембраны СПЭЭК-2, имеющей наиболее высокую влагоемкость (табл. 3), наблюдается переход к стабильным значениям электропроводности при $c > 1$ моль/л. Вероятно, подобный ход зависимости можно объяснить взаимным влиянием двух факторов: перестройкой структуры полимера из-за введения избыточного количества сульфогрупп и образованием дополнительных каналов для транспорта ионов. Кроме того, пролойка промежуточной воды на матрице является буфером, предохраняющим мембрану от дегидратирующего воздействия солевого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Дворкина Г.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 11. С. 1342.
- Yeo R.S., Yeager H.L. // Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. by Conway B.E. et al. London: Butterworth, 1985. № 16. P. 437.
- Дриоли Э. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 5. С. 826.
- Zschocke P., Quellmalz D. // J. Membrane Sci. 1985. V. 22. P. 325.
- Jin X., Bishop M.T., Ellis T.S., Karasz F.E. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 4.
- Quentin J.-P. Pat. 3,709,841. USA, 1973.
- Bailly Ch., Williams D.J., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1009.
- Shibuya N., Porter R.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 6267.
- Bishop T.M., Karasz F.E., Russo P.S., Langley K.A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 86.
- Shibuya N., Porter R.S. // Polymer. 1994. V. 35. № 15. P. 3237.
- Shibuya N., Porter R.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. C. 6495.
- Berezina N., Gnutin N., Dyomina O., Timofeyev S. // J. Membrane Sci. 1994. V. 86. P. 207.
- Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Мешечков А.И. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 3. С. 364.
- Sivashinsky N., Tanny G.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. C. 3235.
- Noshay A., Robeson L.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 1885.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
- Ронова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т 37. № 12. С. 2049.
- Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1096.
- Zundel G. // J. Membr. Sci. 1982. V. 11. P. 249.
- Ostrowska J., Narebska A. // Colloid and Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 305.
- Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1989.

23. Мелешко В.П., Углянская В.А., Селеменев В.Ф.,
Матвеева М.В., Гладких С.Н., Завьялова Т.А., Романенко Е.Ф. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9.
С. 2372.
24. Каракин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
25. Иогансен А.В. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
26. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
27. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
28. Гусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Кононенко Н.П. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 173.
29. Гусин Н.П., Березина Н.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2129.
30. Mizutani Y. // J. Membr. Sci. 1990. V. 49. P. 121.

Influence of the Nature of Polymer Matrix and the Degree of Sulfonation on Physicochemical Properties of Membranes

E. N. Komkova*, M. Wessling**, J. Krol**, H. Strathmann**, and N. P. Berezina*

*Kuban State University,
ul. Stavropol'skaya 149, Krasnodar, 350040 Russia

**Faculty of Chemical Technology, University of Twente,
P.O. Box 217, 7500 AE, Enschede, the Netherlands

Abstract—The state of water in aromatic polysulfone- and poly(etheretherketone)-based cation-exchange membranes with different degrees of sulfonation was studied. By calorimetric, IR spectroscopic, and conductometric studies, the influence of the nature of a polymer matrix and the degree of sulfonation on the physicochemical characteristics of the membranes was revealed. It was found that the chemical structure of a polymer matrix and the degree of sulfonation have a substantial effect on the formation of transport channels in the structure of polymers and the electric conductivity properties of the membranes.