

УДК 541.183.12

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ
МЕМБРАН¹***Черняева М. А.², Кононенко Н. А.³, Березина Н. П.⁴*

INFLUENCE OF POLYMER MATRIX TYPE ON THE MEMBRANE MATERIAL STRUCTURE

Chernyaeva M. A., Kononenko N. A., Berezina N. P.

The structural characteristics of the ion-exchange, ultrafiltration and cellophane membranes are investigated by the standard contact porosimetry method. It is shown, that the membrane preparation conditions and the polymer matrix type influence on porosimetry curve. The correlation between the volume fraction of nanosize pores and ion selectivity of membranes is revealed and discussed. It allows to base the fields of membrane materials application.

Keywords: ion-exchange membranes, Porosimetry curve, Standard porosimetry method, Selectivity of membranes.

В последние годы во многих странах мира обострилась экологическая ситуация. Проблема очистки природных вод и промышленных растворов осложняется их большим разнообразием по качественному и количественному составу. Содержание растворенных в воде солей неуклонно растет, а количество источников водоснабжения уменьшается, особенно в местах концентрации промышленных предприятий. Однако природная вода обогащается не только минеральными солями. Широкое применение в быту и в промышленности синтетических моющих и чистящих средств, эмульгаторов, флотореагентов, пластификаторов приводит к возрастанию уровня поверхностно-активных органических веществ в природных и сточных водах. Мембранные методы позволяют реализовать широкий спектр процессов разделения, причём для решения разных задач требуются мембраны с различной структурной организацией [1]. Для исследования структурных характеристик мембран используются различные методы: оптические, резонансные, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, порометрия и др. [1, 2]. В ряду этих методов наиболее привлека-

тельным является метод контактной эталонной порометрии [3, 5], с помощью которого можно получить информацию о структурно-сорбционных свойствах различных материалов: распределение объема и поверхности пор по радиусам в широком диапазоне от 1 до $3 \cdot 10^5$ нм, распределение жидкости по величинам энергии связи с материалом, полную удельную поверхность и пористость образцов и др. Перечисленные параметры определяют транспортные характеристики мембран. Их анализ позволяет выявить наиболее перспективные материалы для применения в реальных процессах разделения и очистки растворов, а также оценить качество изготовленных полимерных мембран новых поколений.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование структурных характеристик мембранных материалов различного целевого назначения с разной природой полимерной матрицы.

1. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись ионообменные мембраны для электродиализа и

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-08-31006-мол_а).

²Черняева Мария Александровна, канд. хим. наук, научный сотрудник кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: marichernyaeva@mail.ru.

³Кононенко Наталья Анатольевна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru.

⁴Березина Нинель Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: ninel_berezina@mail.ru.

мембранного электролиза, ультрафильтрационные мембраны для баромембранных процессов, а также целлофановая мембрана, применяемая для диффузионного диализа. Ионообменные мембраны отличались природой полимерной матрицы и технологией изготовления пленки. В работе исследовались три сульфокатионитовые мембраны: гетерогенная МК-40, интерполимерная МК-100 и гомогенная МФ-4СК. Основой мембраны МК-40 является синтетическая ионообменная смола КУ-2, полученная путем сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием для введения ионогенных групп. В качестве инертного наполнителя при изготовлении этой мембраны используется полиэтилен, армирующей тканью служит капрон. Интерполимерные мембраны построены из тесно переплетённых макромолекул полиэлектролита и инертного термопластичного полимера. Для получения мембраны МК-100 молекулярно совмещённый полимер из полиэтилена и сшитого дивинилбензолом полистирола подвергают переработке в матрицу с последующей химической обработкой хлорсульфоновой кислотой и омылением щёлочью сульфохлоридных групп. Гомогенные мембраны МФ-4СК относятся к несшитым полимерам, имеющим кластерную морфологию. Их получают сополимеризацией перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом с последующим щелочным омылением сульфонильфторидных групп, что приводит к переходу их в сульфогруппы. Структурные формулы исследованных мембран представлены в табл. 1.

Исследование структурных характеристик проводилось с помощью метода контактной эталонной порометрии (МЭКП) [3–5]. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца в комплекте с эталонным пористым образцом, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом, например, методом ртутной порометрии или капиллярной конденсации. Изменение количества жидкости в образцах осуществляется путём испарения в условиях сохранения капиллярного равновесия. Относительное влагосодержание образца рассчитывается на основании его взвешивания, соответствующее этому влагосодержанию значение эффективного радиуса пор определяется с помощью порометрической кривой эталона. Эксперимент продолжается до полного высушивания образ-

цов, после чего для каждого образца строится кривая распределения воды по эффективным радиусам пор и энергиям связи воды с материалом мембраны, которые связаны следующей формулой:

$$A = 2V_m \sigma \cos \frac{\Theta}{r}. \quad (1.1)$$

где A — энергия связи воды с материалом мембраны; V_m — мольный объём воды, равный $18 \text{ см}^3/\text{моль}$; σ — поверхностное натяжение; Θ — краевой угол смачивания; r — эффективный радиус поры.

Из полученных порометрических кривых определяется площадь внутренней удельной поверхности:

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dV}{r}, \quad (1.2)$$

где V — объём пор, соответствующий данному радиусу; r_{\max} — радиус пор, соответствующий максимальному влагосодержанию V_0 .

Нижний предел интегрирования соответствует 1 нм, это значение является нижней границей применимости данного метода.

Площадь внутренней удельной поверхности микропор с радиусом менее 1 нм приблизительно оценивалась по формуле

$$S_2 = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}}, \quad (1.3)$$

где $r = 1 \text{ нм}$.

Общая площадь внутренней удельной поверхности складывается из этих двух слагаемых: $S = S_1 + S_2$.

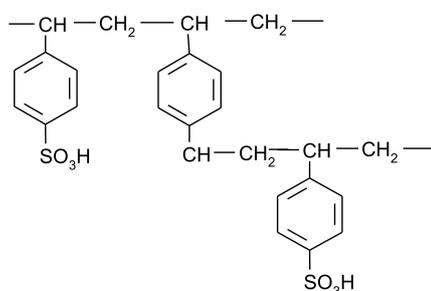
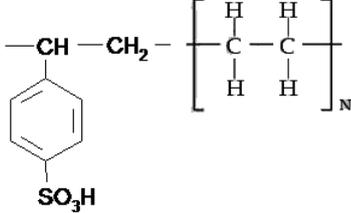
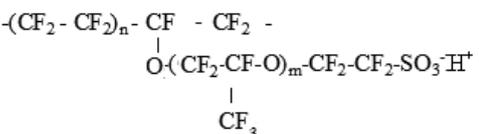
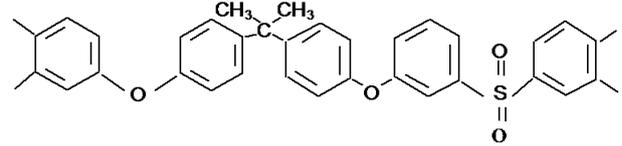
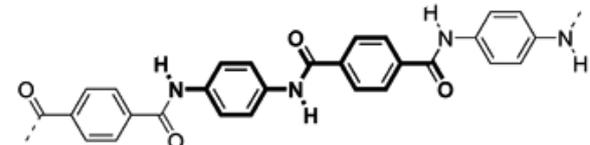
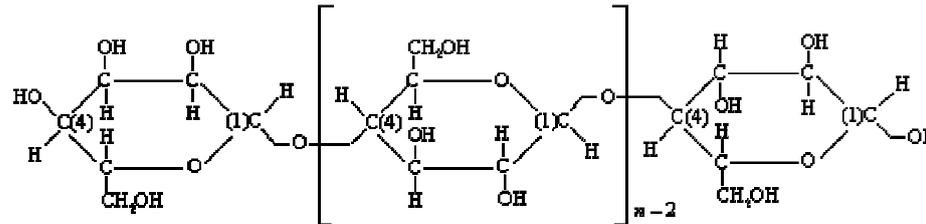
В качестве измерительной жидкости использовалась вода. Мембраны приводились в набухшее состояние перед экспериментом по общепринятой методике [6].

2. Результаты и обсуждение

Кривые распределения воды по эффективным радиусам пор и энергиям связи в интегральном и дифференциальном виде для различных сульфокатионитовых мембран представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что наибольшей пористостью обладает гетерогенная мембрана

Таблица 1. Химическое строение полимерных матриц исследованных мембран

| Полимерная матрица | Структурная формула |
|--|--|
| Сульфированный полистирол, сшитый дивинилбензолом (МК-40) |  |
| Сульфированный полистирол, совмещенный с полиэтиленом (МК-100) |  |
| Перфторированная матрица с сульфогруппами (МФ-4СК) |  |
| Полисульфон (ПС-100) |  |
| Полиамид (ПА-100) |  |
| Целлофан (гидратцеллюлоза) |  |

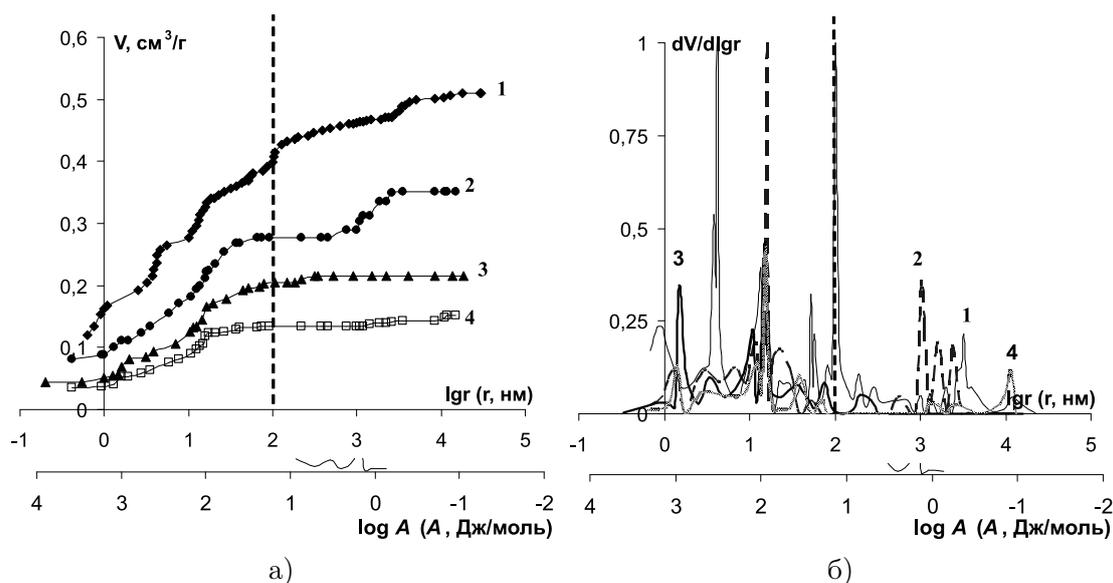


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор и энергиям связи сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы: 1 — МК-40; 2 — МК-100; 3 — МФ-4СК; 4 — МФ-4СК_{армир}

МК-40, величина максимального влагосодержания V_0 составляет $0,54 \text{ см}^3/\text{г}$. В этом случае и структура мембраны гетеропористая, а наличие крупных пор с радиусом более 1000 нм обусловлено дефектами в структуре, которые образуются между частицами смолы и полиэтиленом при изготовлении мембраны МК-40.

Порометрическая кривая для интерполимерной мембраны МК-100 имеет ступенчатый характер. Для неё характерно наличие воды с энергией связи с материалом порядка 5 и 100 Дж/моль. Эти результаты согласуются с данными, полученными методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [7]. Этим методом было выявлено наличие в мембране МК-100 молекул воды с коэффициентами самодиффузии, отличающимися на порядок ($2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$), что позволяет предположить существование в мембране транспортных каналов двух типов. Первый из коэффициентов по величине близок к коэффициенту самодиффузии молекул свободной воды ($2,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), что указывает на наличие в структуре мембраны достаточно крупных пор или дефектов и согласуется с наличием на порометрических кривых (рис. 1) пор с эффективными радиусами 1000–3000 нм. В таких порах влияние полимера на структуру воды практически отсутствует. Вода с меньшим коэффициентом самодиффузии ($3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$) находится в ионопроводящих каналах, кото-

рые соответствуют порам с эффективными радиусами 1–70 нм.

Наименьшее влагосодержание у мембраны МФ-4СК, так как обменная ёмкость этой мембраны менее 1 мг-экв/г (табл. 2), а фторэтиленовая матрица является более гидрофобной, чем углеводородная. Как следует из табл. 1, в мембранах МК-40 и МК-100 сульфогруппы находятся в бензольном кольце (на расстоянии $\sim 0,5 \text{ нм}$), а в мембране МФ-4СК расположены на концах боковых сегментов (расстояние от основной фторэтиленовой цепи $\sim 1,5 \text{ нм}$). Из дифференциальной кривой (рис. 1б) видно, что макропоры с радиусом более 160 нм в этой мембране отсутствуют. Однако после армирования перфторированной мембраны фторэтиленовыми тканями или волокнами с целью увеличения ее механической прочности (МФ-4СК_{армир}) на порометрической кривой отмечено появление структурных полоостей с эффективным радиусом порядка 10000 нм (рис. 1). Из рисунка видно, что введение в мембрану тефлоновой сетки вызывает уменьшение влагосодержания во всем интервале радиусов пор, а величина максимального влагосодержания после армирования уменьшается на 33%. Это сопровождается снижением транспортных характеристик мембраны: уменьшением ее удельной электропроводности и диффузионной проницаемости [8].

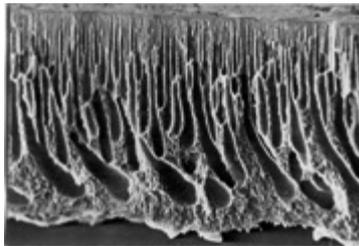
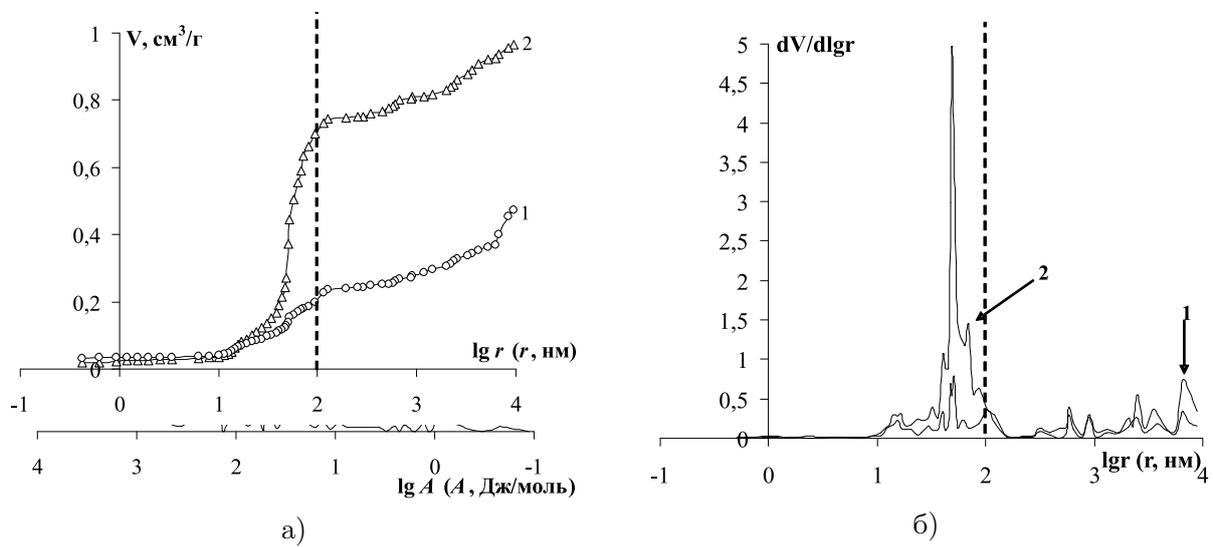
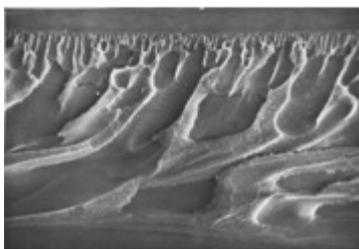
Таблица 2. Структурные характеристики мембран с разной полимерной матрицей

| | V_0 , гН ₂ O/Гс | Q , мг-экв/Гн | S , м ² /Г | $\frac{V'}{V_0}$ | t_{Na+} |
|-----------------|------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------|-----------|
| МК-40 | 0,54 | 1,67 | 421 | 0,78 | 0,98 |
| МК-100 | 0,35 | 1,59 | 260 | 0,79 | 0,98 |
| МФ-4СК | 0,21 | 0,70 | 167 | 0,95 | 0,99 |
| МФ-4СК армир | 0,14 | 0,86 | 115 | 0,89 | – |
| ПС-100 | 0,96 | – | 41 | 0,72 | – |
| ПА-100 | 0,47 | – | 14 | 0,41 | – |
| Целлофан | 1,38 | – | 269 | 0,52 | – |

При исследовании ультрафильтрационных мембран установлено, что в их структуре нет микропор с эффективным радиусом менее 2 нм. Наличие мезопор (2–100 нм) обусловлено присутствием тонкопористого слоя на их поверхности, обеспечивающего задерживающую способность этих мембран для высокомолекулярных соединений, а макропор — пористой подложки, придающей механическую прочность мембранам, работающим в условиях градиента давления [9]. Различия в структуре мембран на основе полисульфона и полиамида видны из порометрических кривых, представленных на рис. 2а, 2б. Как видно из рисунка, суммарный объем пор, как и площадь внутренней удельной поверхности, для мембран на основе полисульфона существенно выше, чем для мембран на основе полиамида (табл. 1). Это подтверждают и фотографии микросколов (рис. 2в), полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа “Jeol” (Япония) при 700-кратном увеличении [10].

Порометрические кривые целлофановой мембраны представлены на рис. 3. На интегральной кривой достаточно четко выделяются три участка с различным наклоном, соответствующим различной интенсивности удаления воды из мембраны, а на дифференциальной кривой появляются соответствующие максимумы. Наличие нескольких максимумов в области радиусов пор от 10 до 100 нм свидетельствует о полидисперсности мембраны, однако четко выделяется самый высокий пик, соответствующий величине $\lg r 1,05$, откуда $r = 11$ нм. Это указывает на наличие в мембране достаточного количества элементарных путей массопереноса, имеющих наноразмеры, и позволяет прогнозировать эффективный массоперенос через неё низкомолекулярных веществ при разделении их с высокомолекулярными и коллоидными частицами [11].

В связи с тем, что структурные характеристики мембран определяют их транспортные свойства, в данной работе рассмотрен вопрос о взаимосвязи пористой структуры ионообменных мембран и ионной селективности. Количественной характеристикой селективности является число переноса (t_i) — доля тока, переносимого противоионами. Известно, что селективность возрастает с уменьшением размера пор, практически идеальной селективностью обладают микропоры ($r \leq 1$ нм) из-за перекрывания двойных электрических слоев [12]. Мезопоры также обладают высокой селективностью, когда электромембранный процесс протекает в разбавленных растворах. Если имеется существенный объем гидрофильных неселективных пор, это приводит к снижению чисел переноса противоионов в мембране (t_i). Как видно из порометрических кривых, наличие эффективных радиусов пор от 1 до 100 нм (область мезопор) позволяет относить ионообменные мембраны к наноразмерным материалам [13]. Мы провели основную границу при 100 нм, отвечающую энергии связи воды 25 Дж/моль (рис. 1), что позволило оценить объем так называемых «гелевых» пор (V'), которые обеспечивают ионо-селективные свойства материала. Отношение объема гелевых пор к общему объему пор (V'/V_0) может служить критерием селективности мембраны. Чем выше соотношение V'/V_0 , тем выше селективность, а если мембрана содержит только фазу геля, то ее ионная селективность максимальна. Результаты расчета параметра V'/V_0 для ионообменных мембран приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, для мембраны МФ-4СК этот параметр составляет 0,95, а для мембраны МК-40 и МК-100 его значение на 20 % ниже. Для сравнения в табл. 2 включены потенциометрические числа переноса иона Na^+ (t_{Na+}) для этого ряда мембран, известные в лите-

**ПС-100****ПА-100**

в)

Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения объема воды по эффективным радиусам пор r (нм) и энергиям связи воды A (Дж/моль) в структуре мембран на основе ароматического полиамида (1) и полисульфона (2): 1 — ПА-100, 2 — ПС-100; фотографии микроскопов (в) [10]

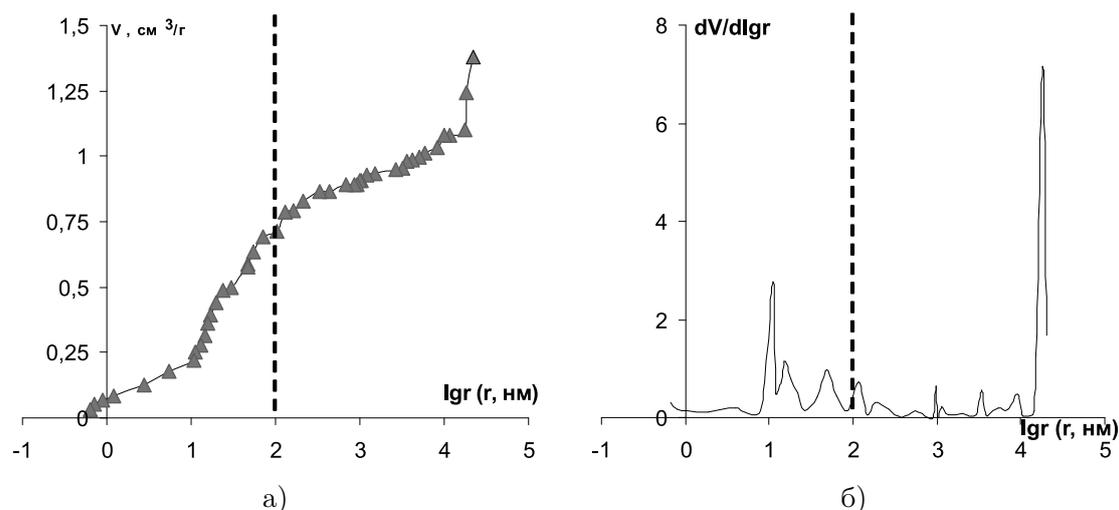


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор для целлюфановой мембраны

ратуре [14, 15]. Сравнение параметра V'/V_0 со значением t_{Na+} показывает, что для мембраны МФ-4СК наблюдается хорошее согласие, а для мембран МК-40 и МК-100 параметр V'/V_0 меньше, чем числа переноса, приведённые в каталоге. Это расхождение, по видимому, связано с тем, что определение чисел переноса как электрохимической характеристики мембраны отражает доли тока, переносимого ионами. Наличие пор в МК-40 и МК-100 (рис. 1) в области 10^3 – 10^4 не приводит к снижению потенциометрических чисел переноса вследствие того, что эти макропоры не являются сквозными.

Следует отметить, что выделение наноразмерных пор для группы баромембран также позволяет условно оценить параметр V'/V_0 . В среднем его величина составляет 0,5, что соответствует функциональному назначению этих материалов.

Таким образом, соотношение объемов микро-, мезо- и макропор в мембранных материалах позволяет оценить их ионную селективность и определить перспективную область применения.

Заключение

Проведено сравнение порометрических кривых ионообменных, ультрафильтрационных и инертных мембранных материалов, полученных методом контактной эталонной порометрии в сопоставимых условиях эксперимента. На порометрических кривых выделена область эффективных радиусов пор от 1

до 100 нм (микро- и мезопоры), которая соответствует наноструктуре исследованных материалов. Предложен параметр, характеризующий отношение микро- и мезопор к общему объёму пор, который отражает ионную селективность ионообменных материалов и задерживающую способность баромембранных материалов. Установлена корреляция между значением этого параметра и числами переноса ионообменных мембран.

Литература

1. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М: Мир, 1999. 513 с.
3. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е. Пористая структура и смачиваемость компонентов топливных элементов как факторы, определяющие их электрохимические характеристики // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 10. С. 936–959.
4. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A. The standard contact porosimetry // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 187–188. P. 349–365.
5. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Bagotsky V.S. Structural and wetting properties of fuel cell components // J. Power Sources, 2010. Vol. 195. P. 5429.
6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физикохимические свойства ионообменных материалов // Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. 82 с.

7. Нетесова Г.А., Котов В.В., Черняева М.А., Кононенко Н.А., Белоглазов В.А. Структура и перенос воды через катионообменную мембрану МК-100 // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2007. Т.7, №5. С. 830–834.
8. Березина Н.П., Дёмина О.А., Дёмин А.В., Анникова Л.А., Тимофеев С.В. Влияние армирующей ткани на электротранспортные свойства перфторированных мембран Nafion и МФ-4СК // Мембраны. 2007. №3. С. 11-19.
9. Брык М.Т. Вода в полимерных мембранах // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 5. С.398–435.
10. Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Васин С.И., Черняева М.А. Диффузионный и конвективный перенос электролитов через модифицированные ультрафильтрационные мембраны // Известия Национальной академии наук Беларуси Серия химических наук. 2009. №4. С. 32-41.
11. Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е., Перегончая О.В., Черняева М.А. Диализ щелочных почвенных экстрактов с использованием целлофановых мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2008. Т.8, №5. С. 732–738.
12. Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 5. С. 665–672.
13. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии // М.: Техносфера, 2005. 336 с.
14. Каталог. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1977. 31 с.
15. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // Advances Colloid Interface Sci. 2008. V.139. P.3-28.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, порометрическая кривая, эталонная порометрия, селективность мембран.

Статья поступила 14 февраля 2013 г.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

© Черняева М. А., Кононенко Н. А., Березина Н. П., 2013