



УДК 541.138.12:543.422.27

Неизотермическая дегидратация и десольватация катионообменных мембран

Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет им. К. Д. Глинки», Воронеж

Кузнецова И. В.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

Проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа сделан расчёт кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации мембран. Сделан вывод о влиянии матрицы мембран на состояние воды и спиртов в них.

Ключевые слова: мембрана, алифатические спирты, термический анализ, дегидратация, десольватация

It has been carried out estimation the state of water and saturated aliphatic alcohols in cationexchange membranes different chemical nature. It was made estimation of kinetic parameters processes dehydration and desolvation membranes by the method thermogravimetric analysis. It has been completed the conclusion about influence matrix membranes on the state of water and aliphatic alcohols in them.

Key words: membrane, thermal analysis, aliphatic alcohols, dehydration, desolvation

Введение

Содержание и состояние растворителя является важным фактором при исследовании физико-химических свойств ионообменных мембран и их практического применения.

Проникновение растворителя в ионообменную мембрану приводит к сольватации противоионов и фиксированных ионов. Поэтому исследование механизма взаимодействия мембран с растворителем является важным для понимания процессов их сольватации и массопереноса. Применение метода термического анализа для количественной оценки процесса сольватации позволяет определить содержание растворителя в фазе мембраны, количество сорбата, обладающего различной степенью подвижности [1], числа сольватации, кинетических характеристик (энергии активации E_a и $\lg A$ – предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса).

Цель данной работы – выявление сольватационных характеристик катионообменных мембран различной химической природы, установление влияния природы матрицы и функциональных групп исследуемых мембран на подвижность растворителя в них.

Эксперимент

Объектами исследования были выбраны сульфосодержащие ароматические полиамидные мембраны, полученные поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфо кислоты и μ -фенилендиамином в различном соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты (ПА-55 и ПА-65 соответственно) [2], поли- μ -фениленизофталамид (фенилон), карбоксилсодержащая мембрана на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) [3] и сульфосодержащая мембрана МК-100 [4, 5]

Процесс дегидратации и десольватации мембран был исследован на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей. Чувствительность записи дифференциальной термической кривой (ДТА) и дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) составляли 1/2 и 1/5 соответственно. Образцы набухших мембран нагревали от 293 до 573 К со скоростью 3 град./мин., эталоном служил прокалённый при 1200 °С Al_2O_3 . Масса навески составляла 110-140 мг.

Кинетические параметры процесса десольватации определяли методом неизотермического анализа [1, 6]. Были изучены образцы набухших мембран МК-100, ПАК и ПА в Н-форме, ПА в Na-форме и фенилона, выдержанные в течение 48 часов в воде и спиртах.

Обсуждение результатов

Данные, полученные при неизотермической дегидратации или десольватации мембран позволяют выявить как общее содержание сорбата, так и степень его связанности с отдельными фрагментами мембран. При этом становится возможным выявление различий между мембранами, отличающимися химическим строением и структурой образующих их макромолекул.

Для каждого образца мембран были получены термоаналитические кривые, описывающие процесс дегидратации и десольватации мембран. Регистрировалась интегральная (ТА) и дифференциальная (ДТА) кривые нагревания, интегральная (ТГ) и дифференциальная (ДТГ) кривые изменения массы при линейном подъёме температуры. Для всех исследуемых мембран с различным влаго- и спиртосодержанием в интервале температур 25 – 140 °С на кривых ДТА наблюдался эндозэффект, сопровождающийся изменением массы на кривых ТГ, что соответствовало удалению растворителя из фазы мембраны. По термогравиметрическим кривым рассчитывали степень превращения α (отношение изменения массы к моменту времени τ к общему изменению массы в конце процесса). Кривые ТГ в координатах « α - Т», построенные при дегидратации различных мембран имеют S-образный вид (рис. 1), что подтверждает сложный характер взаимодействия сорбата с мембраной и предполагает различную скорость выделения растворителя на разных стадиях дегидратации [1]. Для более чёткого установления температурного интервала и количества растворителя, удаляемого

примерно с одинаковой скоростью, строили график зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$ (рис. 2) или $-\lg(1-\alpha) - 1/T$ (рис. 3). Данные зависимости являются ступенчатыми. Каждая ступень характеризует растворитель, различной степени связанности [1].

В таблице 1 показано общее влаго- и спиртосодержание мембран, а также коэффициенты влагоёмкости (спиртоёмкости), рассчитанные по отношению к содержанию в мембранах фиксированных ионов или пересчитанные на элементарное звено полимера (для фенилона).

Таблица 1. Влаго- и спиртосодержание мембран

Мембрана, ионная форма, растворитель	Содержание воды или спирта (W%)	Общий коэффициент влагоёмкости (спиртоёмкости)
МК-100, H ⁺ , H ₂ O	42,3	16,1
МК-100, H ⁺ , CH ₃ OH	11,5	2,4
МК-100, H ⁺ , C ₂ H ₅ OH	11,4	1,7
МК-100, H ⁺ , (CH ₃) ₂ CHOH	11,4	1,6
ПАК, H ⁺ , H ₂ O	32,0	5,6
ПАК, H ⁺ , CH ₃ OH	25,4	2,6
ПАК, H ⁺ , C ₂ H ₅ OH	28,4	1,9
ПА-55, H ⁺ , H ₂ O	29,4	12,3
ПА-55, H ⁺ , C ₂ H ₅ OH	27,9	4,8
ПА-65, Na ⁺ , H ₂ O	35,8	15,2
ПА-65, Na ⁺ , CH ₃ OH	18,8	4,4
ПА-65, Na ⁺ , C ₂ H ₅ OH	14,5	2,4
ПА-65, Na ⁺ , (CH ₃) ₂ CHOH	10,0	-
фенилон, H ₂ O	23,5	3,0*
фенилон, C ₂ H ₅ OH	21,0	1,1*

- расчет на структурное звено полимера.

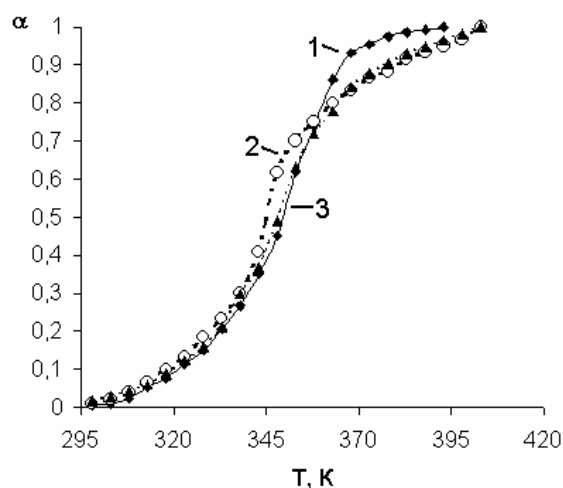


Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) от температуры для мембран, сорбирующих воду. 1- МК-100 Н-форма, 2- ПАК Н-форма, 3 – ПА Н-форма

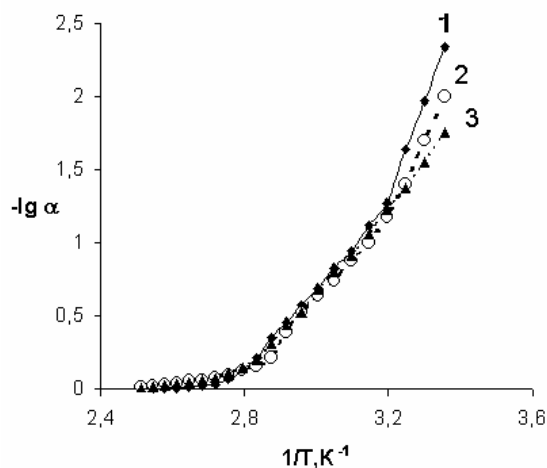


Рис. 2. Зависимость $-\lg \alpha$ от $1/T$ для мембран, сорбировавших воду.
1- МК-100 Н-форма, 2- ПАК Н-форма, 3 – ПА Н-форма

Характерным является снижение спиртосодержания в мембранах по сравнению с их влагосодержанием. Это явление связано с большими размерами молекул и образуемых ими ассоциатов, сорбируемых мембранами. Особенно чётко влияние молекулярной массы спирта на сольватационные характеристики проявляется у ПА-65 в Na-форме, где как общее содержание сорбата, так и коэффициенты влаго- и спиртосодержания образуют ряд $H_2O > CH_3OH > C_2H_5OH$. Однако в случае водородной формы мембраны МК-100 при достаточно высокой влагеёмкости общее содержание всех спиртов резко снижается (примерно в 4 раза) и остаётся на одном уровне. При этом коэффициенты влагеёмкости и спиртосодержания изменяются в том же порядке, что и у мембраны ПА-65, вследствие различия в молекулярных массах спиртов. Подобное явление также, по-видимому, связано с особой структурой этой мембраны [7].

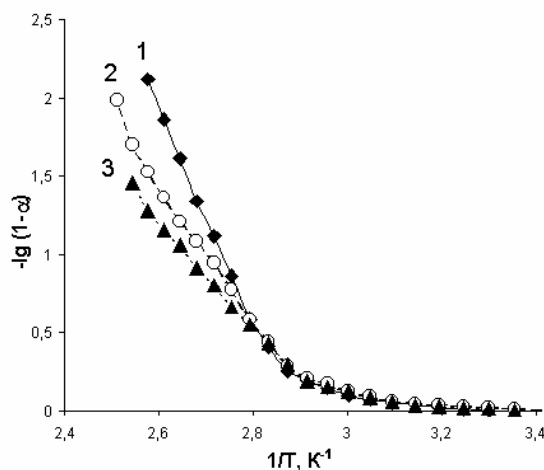


Рис. 3. Зависимость $-\lg(1-\alpha)$ от $1/T$ для для мембран, сорбировавших воду.
1- МК-100 Н-форма, 2- ПАК Н-форма, 3 – ПА Н-форма

Спиртосодержание мембраны МК-100 имеет гораздо меньшие значения, чем влагосодержание (таблица 1). В первую очередь это связано с пространственными затруднениями при образовании водородных связей с фиксированными ионами и противоионами. По-видимому, спиртовые ассоциаты из-за больших размеров не способны проникать в транспортные каналы и не разрушаются, так как энергия

водородных связей выше менее интенсивных дисперсионных взаимодействий между гидрофобным фрагментом мембран и спиртов.

Данные таблицы 1 позволяют оценить вклад матрицы и фиксированных ионов в общую гидратацию мембран. Из исследуемых мембран сульфосодержащие ароматические полиамидные (ПА) имеют матрицу того же состава, что и фенилон. Сравнение данных показывает, что влагосодержание ионообменных ПА мембран выше, чем фенилона, причём в натриевой форме больше, чем в водородной. Довольно высокое влагосодержание фенилона подтверждает известные данные [8, 9] о перераспределении воды по фрагментам матрицы, играющей роль «смазки» в проявлении транспортных свойств мембран, полученных на его основе. При этом количество воды, связанной с гидрофильными группами матрицы, превосходит её количество, локализованное в гидратных оболочках пары противоион-фиксированный ион. Общее влаго- и спиртосодержание мембран ещё не даёт представления о прочности связи молекул сорбатов с различными фрагментами мембран. Однако данные термогравиметрического анализа позволяют это сделать.

Существуют различные приёмы выявления состояния воды в полимерах по степени связанности. Один из них использует различные модели [1, 6] (зародышеобразование, реакция на межфазной границе, диффузия), учитывающие изменения структуры в процессе дегидратации мембран. Для расчетов по этим моделям используют уравнения со значениями степени превращения в различных параболических функциях (расчёт по моделям). Однако, если для дегидратации ионообменных материалов такая обработка данных термогравиметрии используется довольно часто [1] (рис. 2), то для десольватации мембран от спиртов данный приём неизвестен.

Другим приёмом является использование представления о мембране как квазигомогенной системе и о процессе дегидратации как необратимой реакции первого порядка [10]. В этом случае в качестве исходных данных используют зависимости $-\lg(1-\alpha)$ от $1/T$ (рис. 3), выделяя на ней линейные участки. По массе растворителя, удаляемого в пределах этих участков, определяют его количество с различной степенью связанности с мембраной, а по наклону – энергии активации процесса дегидратации или десольватации (расчёт по Аррениусу). Этот более общий подход был использован нами наряду с расчётами по различным моделям.

В таблице 2 приведено распределение воды и спиртов по степени связанности в мембранах и энергии активации процесса их дегидратации и десольватации. Сравнение данных на примере мембраны МК-100 при расчётах с использованием моделей или согласно Аррениусу показывает значительные различия. Различия в связанности спиртов с мембраной не столь отличны, однако в случае расчётов по моделям содержание среднесвязанных молекул спиртов, за исключением метанола, преобладает. Расчёт количества воды по степени связанности с использованием квазигомогенных представлений о мембранах (расчёт по Аррениусу) даёт более адекватные результаты.

Значения энергии активации дегидратации при их расчёте по двум методам дают различные, хотя и симбатно изменяющиеся результаты. Представляется, что расчёт с использованием моделей даёт завышенные результаты, так как даже для слабосвязанной воды их значения выше, чем энергия водородных связей в свободной воде (19,2 кДж/моль [11]). Энергия активации удаления среднесвязанной воды в этом случае больше данной величины. Что же касается сильносвязанной воды, то значения энергии активации дегидратации, рассчитанные обоими методами находятся в удовлетворительном согласовании. Расчёт энергии активации с использованием моделей, по-видимому, не совсем адекватен для процессов

десорбции спиртов из мембран, так как данные также показывают завышенные значения E_a .

Таблица 2. Распределение сорбатов по степени связанности и энергии активации дегидратации (десольватации)

Мембрана, ионная форма, раствор	Распределение сорбатов по ступеням десольватации, моль сорбата/моль		Энергия активации (E_a), кДж/моль	
	по Аррениусу	по моделям	по Аррениусу	по моделям
1	2	3	4	5
МК-100, H^+ , H_2O	2,4	1,4	5,6	33,4
	4,9	14,3	23,2	53,7
	8,8	0,4	129,8	124,6
МК-100, H^+ , CH_3OH	1,2	0,7	10,2	32,7
	0,9	0,8	34,7	36,8
	0,3	0,9	157,8	70,9
МК-100, H^+ , C_2H_5OH	0,2	0,3	7,7	30,1
	1,2	0,9	31,6	35,1
	0,3	0,5	60,1	89,0
МК-100, H^+ , $(CH_3)_2CHOH$	0,5	0,5	5,8	25,7
	0,6	0,6	18,5	32,3
	0,5	0,5	43,9	71,2
ПАК, H^+ , H_2O	0,7	0,5	3,4	40,7
	1,4	4,5	17,2	52,5
	3,5	0,6	80,7	86,9
ПАК, H^+ , CH_3OH	0,4	0,8	8,1	29,9
	0,9	1,2	23,6	33,8
	1,3	0,6	47,5	64,6
ПАК, H^+ , C_2H_5OH	0,1	0,3	4,7	37,9
	0,7	1,4	18,8	49,5
	1,1	0,2	68,7	73,2
ПА-65, Na^+ , H_2O	1,6	0,8	4,4	50,3
	4,0	12,6	17,8	63,2
	9,6	1,8	96,2	101,7
ПА-65, Na^+ , CH_3OH	1,2	0,8	11,0	47,1
	1,8	1,9	35,3	55,6
	1,4	1,7	62,0	90,2
ПА-65, Na^+ , C_2H_5OH	0,6	1,3	10,0	22,8
	1,5	0,6	40,4	30,0
	0,3	0,5	88,2	95,7
ПА-55, H^+ , H_2O	1,1	10,0	3,1	61,8
	3,1	2,3	15,1	80,4
	6,1		65,6	
ПА-55, H^+ , C_2H_5OH	1,8	3,7	9,2	50,0
	3,0	1,1	58,8	80,4
фенилон, H_2O	0,5*	2,5*	4,6	55,3
	2,5*	0,5*	54,9	71,1
фенилон, C_2H_5OH	0,4*	0,7*	11,0	62,5
	0,7*	0,4*	40,4	71,3

* расчет на структурное звено полимера.

Расчёт энергии активации дегидратации и десольватации мембраны с использованием уравнения Аррениуса находится в согласовании с данными, полученными при ИК-спектроскопическом исследовании [12]. Наличие слабосвязанной воды и спиртов в мембранах согласуется с низкими значениями энергии активации их удаления из всех исследуемых мембран. В большинстве случаев энергия активации удаления среднесвязанной воды близка или несколько ниже энергии водородных связей в мембранах. Следует подчеркнуть повышенные её значения для процесса удаления метанола и этанола из сульфосодержащих мембран (МК-100, ПА-65), что, по-видимому, связано с прочностью ассоциатов спиртов в мембранах. Следует также отметить, что при переходе от влагосодержащих к спиртосодержащим мембранам увеличение молекулярной массы спирта в мембранах с полиамидокислотной матрицей (ПАК, ПА-65) приводит к снижению содержания сильносвязанных молекул сорбата и увеличению количества среднесвязанных, что особенно характерно для мембраны ПА-65.

Заключение

Таким образом, выявленные особенности дегидратации и десольватации мембран показывают существование сорбатов в трёх состояниях по степени взаимодействия с мембранами. Вода в мембранах в преобладающем количестве находится в гидратных оболочках фиксированных ионов и противоионов, а содержание среднесвязанной (свободная вода набухания) и особенно слабосвязанной (вода с разупорядоченной структурой) в мембранах гораздо меньше. Содержание спиртов в мембранах значительно меньше, чем воды, и тем ниже, чем больше молекулярная масса спирта. Содержание спиртов с различной степенью связанности по сравнению с водой не столь выражено, однако имеет тенденцию к более равномерному распределению, а у мембраны ПА-65 к преобладанию сорбата средней связанности.

Список литературы

1. Котова Д.Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 157 с.
2. Кирш Ю.Э. Об избирательном электропереносе ионов в катионообменных мембранах из сульфатсодержащих полиамидов различного строения / Ю.Э. Кирш, Н.В. Семина, Н.А. Януль и др. // *Электрохимия*. - 1995. - Т.31, № 1. - С. 11 - 18.
3. Дьяконова О.В. Ионообменные свойства полиамидокислотных плёнок с различной степенью имидизации / О.В. Дьяконова, В.В. Котов, В.Ф. Селеменев, В.С. Воищев // *Журн. физ. химии*. - 1998. - Т.72, № 7. - С. 1275 - 1279.
4. Березина Н.П., Физико-химические свойства ионообменных материалов // Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Г.А. Дворкина, Н.В. Шельдешов. – Краснодар: Изд-во КГУ, 1999. – 82 с.
5. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог.- М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1977. – 32 с
6. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов / В. А. Логвиненко. – Новосибирск: Наука, 1982. – 135 с.
7. Нетесова Г.А. Связь транспорта воды через катионообменную мембрану МК-100 с её структурой / Г.А. Нетесова, В.В. Котов, В.А. Белоглазов, М.А. Черняева, Н.А.

Кононенко // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, вып. 5. – С. 830 - 834.

8. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. // ВМС. - 1993. - Т.35, № 3. - С. 320 -324.

9. Волков В.И. Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов по данным магнитного резонанса / В.И. Волков, С.А. Корочкова, И.А. Нестеров и др. // Журн. физ. химии. - 1994. - Т. 68, № 7. - С.1310 - 1316.

10. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

11. Шапошник В. А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – М.: МФТИ, 2001. – 200 с.

12. Нетесова Г.А. Состояние воды в полиамидокислотных мембранах и его влияние на разделение водно-спиртовых смесей / Г.А. Нетесова, В.В. Котов, В.А. Белоглазов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2005 - Т. 5, вып. 2 – С. 273 – 283.

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки, Воронеж

Нетесова Галина Александровна – к. х. н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки; Воронеж, тел. (4732) 53-76-78

Перегончая Ольга Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета им.К.Д. Глинки, Воронеж

Кузнецова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж

Kotov Vladimir V. – Dr. Sci. Chem., professor Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Netesova Galina A. – assistant professor Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University, Voronezh; galanet@mail.ru

Peregontchaya Olga V. - assistant professor Department of Chemistry Voronezh State Agricultural University, Voronezh

Kuznetsova Irina V. - assistant professor of General and Inorganic Chemistry Department Voronezh State Technological Academy, Voronezh