ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 2, с. 326–332

УДК 541.64:532.7

ПОРИСТОСТЬ И ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИПИРРОЛОМ[1]

© 2000 г. Г. А. Тищенко*, **, М. Блега**, Е. Ю. Розова*, Г. К. Ельяшевич*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт макромолекулярной химии Академии наук Чешской Республики
162 06 Прага 6, пл. Гейровского, 2

Поступила в редакцию 16.03.99 г.
Принята в печать 02.08.99 г.

Исследованы пористость и диффузионная проницаемость композиционных мембран ПЭ – полипиррол по отношению к низкомолекулярным электролитам (соляная кислота, хлористый калий и гидроксид натрия). Композиционные мембраны, различающиеся толщиной слоя полипиррола и пористостью, были получены окислительной полимеризацией пиррола в присутствии хлорного железа на поверхности микропористых пленок ПЭ. Изменение пористости, гидрофильности и ионно-обменных свойств мембран оказывают существенное влияние на их диффузионную проницаемость по отношению к электролитам. Определены оптимальные значения содержания полипиррола и пористости мембран, обеспечивающие максимальный поток электролита через мембрану.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая модификация транспортных каналов является эффективным способом изменения проницаемости мембран. Ранее, в частности, было показано [1], что гидрофобные микропористые мембраны из ПЭ становятся гидрофильными анионно-обменными мембранами с высокой электропроводностью после модификации их поверхности полипирролом [2] и полианилином [3]. Высокая адгезия полимерных слоев, нанесенных на микропористые ПЭ-мембраны, обеспечивает хорошую стабильность композиционных мембран в жестких химических условиях, в которых они находятся при их использовании в качестве антистатических и магнитных покрытий, сенсоров и активаторов, а также в химических источниках тока, молекулярных приборах и модифицированных электродах [4–7]. Такие мембраны с облегченным транспортом электронов в процессе электродиализа могут иметь преимущества перед традиционными ионно-обменными мембранами.

В работе [2] было установлено, что при окислительной полимеризации пиррола in situ на микропористой ПЭ-пленке полипиррол покрывает как поверхности мембраны, так и стенки пор (сквозных каналов). При этом диаметр пор и их распределение по размерам существенно изменяются после образования слоя полипиррола. При увеличении продолжительности полимеризации пиррола средний диаметр сквозных каналов, составляющий в исходных ПЭ-мембранах 200–250 нм, уменьшается, и при некотором времени полимеризации каналы становятся полностью блокированными полипирролом. Исследование данного процесса играет очень важную роль для приготовления мембран с оптимальными транспортными, селективными и электропроводящими свойствами, а сведения о свойствах мембран могут дать необходимую информацию для контролирования процесса модификации последних.

Цель настоящей работы – исследование диффузионной проницаемости мембран ПЭ – полипиррол по отношению к низкомолекулярным электролитам и ее зависимости от пористости мембран и содержания полипиррола. Для сравнения проницаемости мембран с полипирролом в проводящем и непроводящем состоянии в качестве ра-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33384а) и Академии наук Чешской Республики (грант К2050602-12).

Характеристики микропористых ПЭ-мембран (серии I и II), модифицированных полипирролом*

Время полимеризации пиррола t, ч	Содержание полипиррола в мембране c, мэкв/ч		Адсорбционная емкость мембраны к ионам OH Q, мэкв/ч		Десорбционная емкость мембраны к ионам Cl Q, мэкв/ч		Содержание $FeCl_3$ в мембране после регенерации в 4 М HCl, мэкв/ч		Удельная поверхность пор в мембране σ, $м^2/ч$	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0.5	1.29	1.62	1.16	1.13	0.254	0.278	0.0477	0.0127	27	24
1	1.40	1.82	1.38	1.39	0.273	0.298	0.0278	0.0143	29	32
2	1.53	2.11	1.54	1.63	0.295	0.306	0.0309	0.0157	29	20
4	2.30	2.48	1.95	1.91	0.338	0.292	0.0407	0.0279	14.2	14.8
6	2.34	–	1.60	–	0.366	–	0.0416	–	13.2	–
96	–	6.35	–	3.05	–	0.748	–	0.425	–	1.1
144	–	7.40	–	3.00	–	0.802	–	0.681	–	0.6

* Удельная поверхность пор в исходной ПЭ мембране 33.2 $м^2/г$.

бочих сред использовали растворы хлористого калия KCl, соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH. Два последних электролита были выбраны для оценки химической стабильности слоя полипиррола в кислотной и щелочной средах, которые обычно рекомендуются для регенерации ионно-обменных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные мембраны ПЭ – полипиррол готовили окислительной полимеризацией пиррола с использованием $FeCL_3$ в качестве катализатора [2]. Продолжительность полимеризации пиррола варьировалась в интервале от 30 мин до 144 ч, что позволяло получать мембраны с различным содержанием полипиррола и разными размерами пор. После полимеризации пиррола модифицированные мембраны выдерживали в течение 12 ч в 4 М соляной кислоте для удаления избытка Fe-содержащих соединений, а затем тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали.

Содержание Fe в мембранах ПЭ – полипиррол определяли методом атомной адсорбционной спектрометрии на Atomic Absorbtion Spectrometer 3110 ("Perkin-Elmer", USA). Содержание полипиррола в модифицированных мембранах рассчитывали по данным элементного анализа на азот на Elemental Analyzer 240 CHN ("Perkin-Elmer", USA).

Мембраны в виде дисков диаметром 3.5 см выдерживали в 0.1 М растворе NaOH (10 мл) в течение 24 ч. Концентрацию ионов гидроксила и хлора определяли микротитрованием аликвот этих растворов 0.1 М раствором соляной кислоты или 0.01 М раствором тетрахлорида ртути.

Удельную поверхность пор σ в исходной полиэтиленовой и модифицированной ПЭ – полипиррол мембранах измеряли по адсорбции азота на приборе Quantasorb ("Quantachrome Corp.," USA). Характеристики двух серий образцов мембран ПЭ – полипиррол представлены в таблице (серии I и II).

Проницаемость мембран ПЭ – полипиррол по отношению к растворам электролитов (HCl, KCl или NaOH) изучали с помощью двухкамерной ячейки (объем камеры 50 $см^3$), разделенной мембраной, с окном 2 см в диаметре. Обе камеры ячейки термостатировали при 25.0 ± 0.1°C. Камеры заполняли раствором 1 М HCl, KCl или NaOH (питающий раствор) и дистиллированной водой (приемная камера). Изменения pH в питающей камере определяли в течение 30 мин стеклянным электродом и pH-метром ("Radiometer", Denmark), а изменения проводимости – проводящим электродом и Digital Conductivity Meter ("Philips", the Netherlands). После окончания эксперимента концентрацию Fe в питающем и в приемном растворах измеряли с помощью атомной адсорбционной спектрометрии. Измерения повторяли 4 раза на одной и той же мембране, которую после каждого эксперимента промывали дистиллированной водой. Коэффициент проницаемости P рассчитыва-

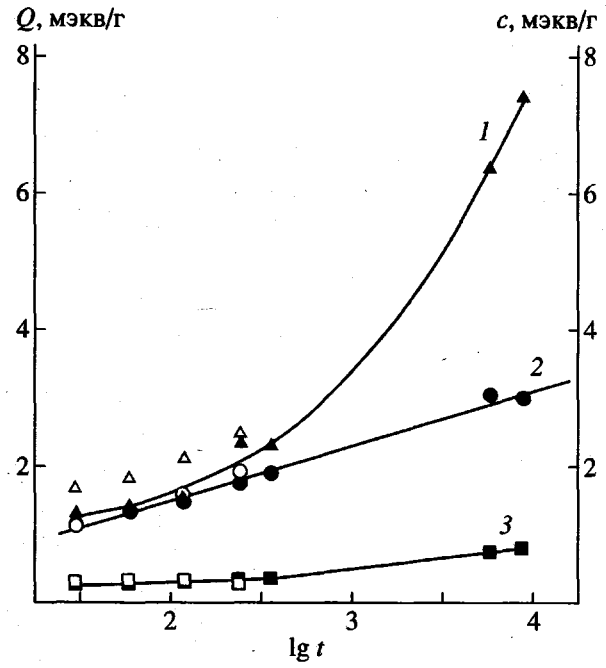


Рис. 1. Зависимости содержания полипиррола в мембране c (*1*) и ионно-обменной емкости Q (*2*, *3*) от времени полимеризации пиррола t. Кривые *2* и *3* получены по данным для адсорбции NaOH и десорбции ионов Cl соответственно. Светлые и темные точки относятся к двум сериям мембран, модифицированных в одинаковых условиях.

ли по потоку электролита на стадии стационарного диффузионного транспорта по уравнению [8]

$$P = J_i \times 1/c_0 = [(c_j - c_i)V/S] \times 1/c_0, \qquad (1)$$

где P – коэффициент проницаемости, см^2/с; J_i – поток электролита на стадии стационарного диффузионного транспорта, экв/см^2 с$^{-1}$; l и S – толщина и рабочая площадь мембраны, см и см^2 соответственно; V – объем электролита, протекающий через мембрану в единицу времени, см^3/с; c_0 – первоначальная концентрация электролита в питающем растворе; c_j (c_i) – концентрация электролита в принимающем растворе в момент времени j(i) на стационарной стадии процесса транспорта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислительной полимеризации пиррола с $FeCl_3$ полимеризующийся пиррол присоединяет анионы хлора, и реакция может быть описана следующим стехиометрическим уравнением [9]:

$$n C_4H_5N + (2+y)_n FeCl_3 \longrightarrow [(C_4H_5N)_n n y Cl^-] + (2+y)n FeCl_2 + 2n HCl, \qquad (2)$$

Здесь y – степень окисления пиррола, определяющая его ионно-обменные свойства.

Соотношение содержания хлора и азота изменяется обычно в интервале 0.21–0.34. Известно [10], что полимерные композиты полипиррола включают в себя Fe-содержащие соединения (анионы $FeCl_2$, $FeCl_3$ и $FeCl_4$), причем хлор в композитах полипиррола может находиться в трех состояниях: ионном, ковалентном и промежуточном, близком к состоянию ионов хлора в солях $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Было также обнаружено, что несмотря на большое количество присоединенных атомов хлора, только 25% из них находятся в ионном состоянии. Это означает, что именно такое количество ионов хлора может участвовать в ионно-обменных реакциях.

Как следует из таблицы, содержание полипиррола в мембране ПЭ – полипиррол повышается от 1.29–1.62 до 7.4 мэкв/г с увеличением продолжительности полимеризации пиррола от 30 мин до 144 ч (рис. 1). Содержание полипиррола для двух серий ПЭ мембран, модифицированных в одинаковых условиях, возрастает по ходу полимеризации, причем этот рост становится особенно резким при временах полимеризации, больших 6 ч (рис. 1, кривая *1*). Адсорбционная емкость по ионам OH и десорбционная емкость по ионам хлора увеличиваются по ходу полимеризации по логарифмическому закону (кривые *2* и *3*). Однако из таблицы видно, что при малых временах полимеризации количество адсорбированных ионов OH практически эквивалентно содержанию полипиррола в мембранах, а при увеличении продолжительности полимеризации до 6 ч и более адсорбция NaOH заметно уменьшается по отношению к содержанию полипиррола. В то же время количество десорбированных анионов хлора значительно ниже (таблица, рис. 1), и оно также уменьшается по отношению к содержанию полипиррола с увеличением продолжительности полимеризации. Именно это количество анионов хлора может участвовать в обмене с противоионами.

Наблюдалось также, что Fe-содержащие соединения десорбируются из мембран в щелочную среду, и их количество тем выше, чем короче время полимеризации пиррола. Представленное в таблице увеличение содержания Fe в мембранах после регенерации может быть связано с образованием плотного слоя полипиррола, который блокирует десорбцию катализатора из мембран (данный эффект особенно заметен при самых больших временах полимеризации – 96 и 144 ч). Эти результаты показывают, что катализатор в

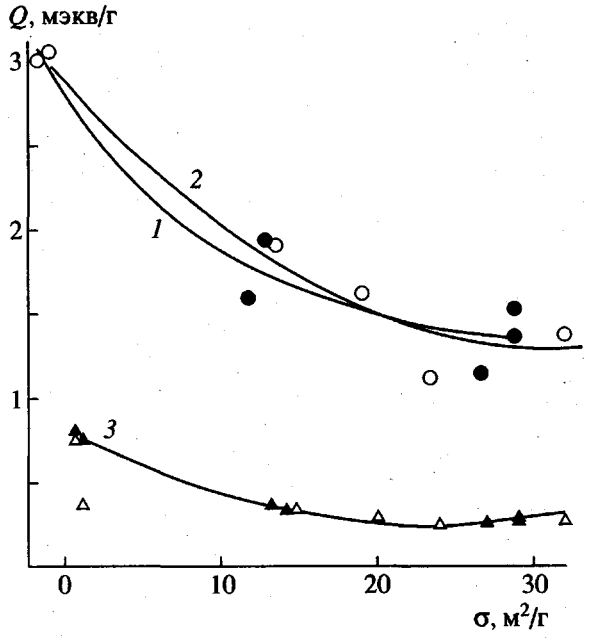


Рис. 2. Корреляция между удельной поверхностью пор композиционных мембран ПЭ – полипиррол σ и их ионно-обменной емкостью Q. Кривые *1* и *2* получены для двух серий композиционных мембран по данным адсорбции NaOH, кривая *3* – по данным десорбции ионов Cl. Светлые и темные точки относятся к двум сериям мембран.

мембранах оказывается сильно связанным, и требуются более жесткие условия, чем экстракция 4 М соляной кислотой, чтобы удалить его из слоев полипиррола.

Хотя с увеличением продолжительности полимеризации пиррола ионно-обменная емкость мембран ПЭ – полипиррол возрастает (рис. 1), значения величины удельной поверхности пор σ, напротив, резко снижаются от 29–32 до 0.6 м²/г (рис. 2), что связано с ростом толщины слоя полипиррола на стенках сквозных пор и соответствующем сужении этих каналов и уменьшении их поверхности. Эти данные (см. также таблицу) показывают, какую большую долю поверхности слоя полипиррола составляет поверхность сквозных каналов, что несомненно играет роль в изменении сорбционной емкости по отношению к содержанию полипиррола.

Вполне понятно, что изменения структуры и гидрофилизация поверхности сквозных каналов при образовании слоя полипиррола будут влиять на проницаемость модифицированных мембран. Из рис. 3 видно, что зависимости коэффициентов проницаемости мембран ПЭ – полипиррол в соляной кислоте от продолжительности полимеризации проходят через максимум. Рост проницаемости на начальном участке кривой связан с повы-

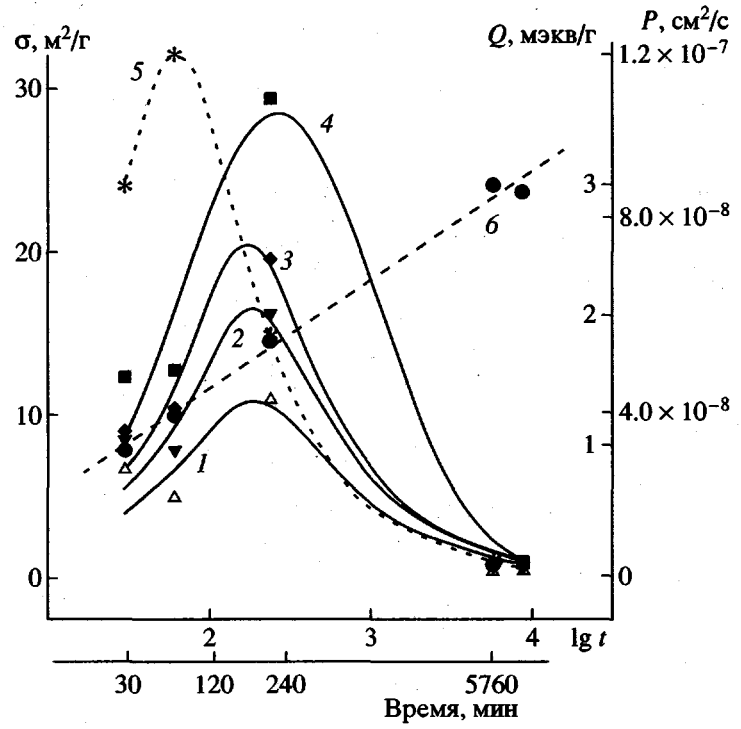


Рис. 3. Корреляция между коэффициентами проницаемости композиционных мембран P в 1 М соляной кислоте (кривые *1–4* соответствуют повторению эксперимента на одной серии мембран), удельной поверхностью пор σ (*5*) и ионно-обменной емкостью Q (*6*) и временем полимеризации пиррола. Результаты получены для серии II.

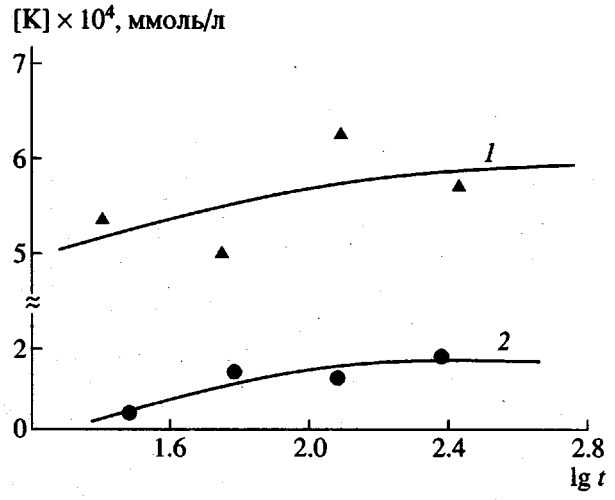


Рис. 4. Десорбция $FeCl_3$ из композиционной мембраны (концентрация соли [K] в растворе) в питающем (1 М соляная кислота) (*1*) и принимающем (дистиллированная вода) (*2*) растворах.

шением гидрофильности поверхности пор и более глубоким проникновением пиррола в поры. Дальнейшее увеличение времени полимеризации приводит к блокированию пор образующимся полипирролом и соответственно к резкому падению проницаемости. При повторении эксперимента (рис. 3, кривые *1–4*) наблюдается смещение зависимостей к более высоким значениям коэффициентов проницаемости. Это нетипичное для такого рода процессов поведение может быть связано с десорбцией избытка катализатора из мембран (рис. 4), причем, как видно из рисунка, количество десорбированного Fe в питающем растворе (6×10^{-4} ммоль/л) в 3 и более раз выше, чем в принимающем (2×10^{-4} ммоль/л). В результате этого процесса в слое полипиррола появляются дополнительные поры. Таким образом, противоток Fe-содержащих соединений в питающий раствор также может вносить свой вклад в сопротивление потоку электролита в принимающую камеру. Зависимости, представленные на рис. 3, хорошо воспроизводились на разных сериях образцов мембран при модификации ПЭ пористых пленок, различающихся числом и размерами сквозных каналов.

Аналогичные результаты были получены при использовании других типов электролитов (рис. 5). Самая высокая проницаемость мембран наблюдалась по отношению к NaOH, самая низкая – по отношению к KCl. Можно предположить, что на эти явления влияет не только потеря мембраной заряда при переходе полипиррола в непроводящее состояние, но также их гидрофильность и вторичные взаимодействия с Fe-содержащими соединениями. Исследования влияния концентрации NaOH на проницаемость были проведены на образце мембраны ПЭ – полипиррол с самым вы-

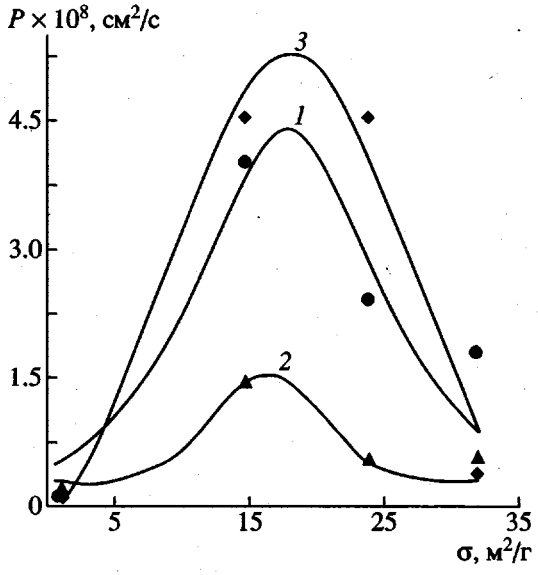


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости композиционных мембран *P* в 1 М растворах HCl (*1*), KCl (*2*) и NaOH (*3*) от удельной поверхности пор σ.

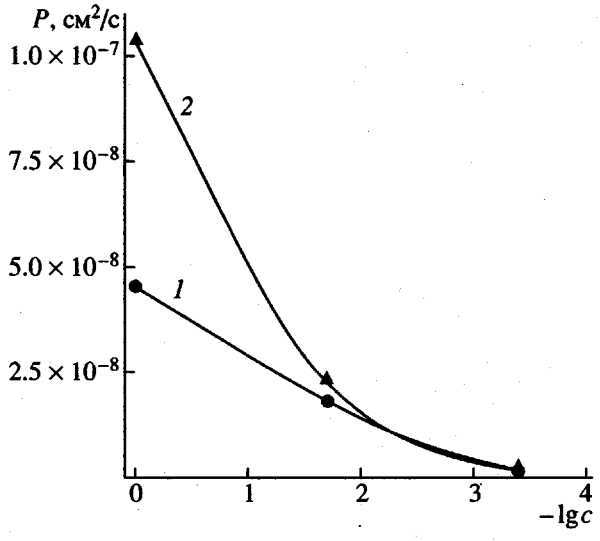


Рис. 6. Коэффициент проницаемости композиционных мембран, модифицированных полипирролом в течение 4 ч, *P* в зависимости от концентрации *c* пенетранта NaOH. Номера кривых соответствуют последовательности повторяющихся экспериментов на одной и той же мембране.

соким значением коэффициента проницаемости. Концентрация NaOH варьировалась в интервале от 4×10^{-4} М до 1 М. Из рис. 6 видно, что чем ниже концентрация NaOH в питающем растворе, тем меньше различаются данные при повторении эксперимента на одной и той же мембране. При низкой концентрации электролита особенно ярко проявляется ионно-обменная природа мембран ПЭ – полипиррол, а именно, более высокая объемная концентрация ионогенных групп по сравнению с концентрацией электролита становится препятствием для диализного проникновения молекул электролита через мембрану.

Отметим, что наблюдаемые зависимости диффузионной проницаемости от гидрофильных и ионно-обменных свойств мембран аналогичны опубликованным ранее данным, полученным на микропористых ионно-обменных мембранах Neosepta по отношению к белкам [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в данной работе исследования показывают, что для получения желаемого соотношения между транспортными и селективными свойствами мембран ПЭ – полипиррол необходимо учитывать, что их проницаемость регулируется двумя конкурирующими характеристиками – ионно-обменной емкостью и размерами пор в модифицированной полипирролом мембране. При использовании этих мембран в процессах диализа продолжительность полимеризации пиррола должна контролироваться так, чтобы поверхности пор стали гидрофильными, но сами поры при этом не были полностью блокированы для транспортных процессов.

Результаты исследований проницаемости мембран ПЭ – полипиррол позволяют предсказать их поведение в различных электролитах. Полученные соотношения между коэффициентом проницаемости, с одной стороны, и ионно-обменной емкостью и удельной поверхностью пор, с другой, дают возможность приготовить такие мембраны с желаемыми для каждого конкретного применения свойствами. Несмотря на то, что на величину проводимости мембран влияет природа электролита, соотношения между основными характеристиками мембран оказываются универсальными для всех электролитов.

Если мембрану предполагается использовать в процессах диализа, продолжительность полимеризации пиррола не должна превышать 2–4 ч. Приготовленные в этих условиях мембраны с содержанием полипиррола 1.5–2.5 мэкв/г и удельной поверхностью пор 15–18 $м^2/г$ наилучшим образом подходят для этой цели. Если длительность полимеризации превышает 150 ч, то приготовленные мембраны обладают высокой транспортной селективностью для ионов.

Слои полипиррола на микропористой ПЭ-пленке обладают достаточной химической стабильностью, однако их диффузионная проницаемость может существенно изменяться в жестких условиях (сильных кислотных или щелочных средах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
2. *Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блега М., Кудела В.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
3. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Господинова Н., Мокрева П., Терлемезян Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 762.
4. *Dridi Ch., Chaieb A., Hassen F., Majdoub M., Gamoudi M.* // Synth. Met. 1997. V. 90. P. 233.
5. *Arsalani N., Geckeler K.E.* // Reactive and Functional Polymers. 1997. V. 33. P. 167.
6. *Osaka T., Komaba S., Amano A.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 406.
7. *Cosnier S., Popescu I.C.* // Analitica Chimica Acta. 1996. V. 319. P. 145.
8. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975. P. 51.
9. *Machida S., Miata S., Techaqumpuch A.* // Synth. Met. 1989. V. 31. P. 311.
10. *Верницкая Т.В., Ефимов О.Н.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
11. *Bleha M., Tiscenko G., Mizutani Y., Ohmura N.* Progress in Ion Exchange. Advances and Applications / Ed. by Dyer A., Hudson M.J., Williams P.A. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. P. 211.

Porosity and Diffusion Permeability of Polyethylene Membranes Modified with Polypyrrole

G. A. Tishchenko*, **, M. Bleha, E. Yu. Rosova*, and G. K. El'yashevich***

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

***Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovsk sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic*

Abstract—The porosity and diffusion permeability of the PE–poly(pyrrole) composite membranes with respect to low-molecular-mass electrolytes (hydrochloric acid, potassium chloride, and sodium hydroxide) were studied. Composite membranes with different thicknesses of the deposited poly(pyrrole) layer and porosities were prepared by the oxidative polymerization of pyrrole in the presence of ferric chloride on the surface of microporous PE films. Variations in porosity, hydrophilicity, and ion-exchange properties of the above composite membranes were shown to have a marked effect on their diffusion permeability with respect to electrolytes. The optimal values of the content of poly(pyrrole) and the porosity of membranes providing the maximum flow of electrolyte through membranes were determined.