

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ NAFION С ВОДОЙ

© 2023 г. С. Д. Чернюк^{a,b,*}, А. П. Сафронов^{a,c}, Л. В. Адамова^a, О. В. Бушкова^{b,d}

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620020 Екатеринбург, пр. Мира, 19, Россия

^bИнститут химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620049 Екатеринбург, Первомайская ул., 91, Россия

^cИнститут электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016 Екатеринбург, Амундсена ул., 106, Россия

^dИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. Академика Семёнова, 1, Россия

*e-mail: univerekb@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

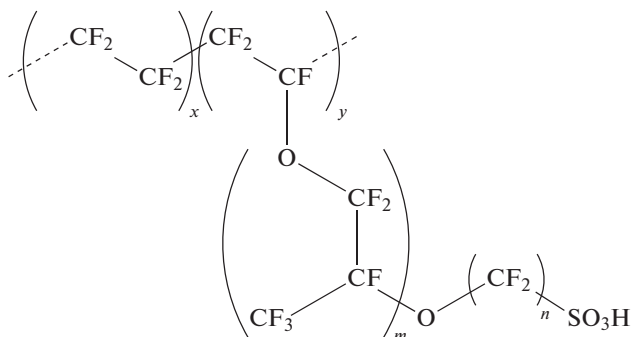
Методами изотермической сорбции и микрокалориметрии исследована термодинамика взаимодействия полиперфторсульфоновой кислоты Nafion с водой. Определены концентрационные зависимости энергетических и энтропийных параметров смешения водных растворов Nafion и показано, что энергия Гиббса и энтальпия смешения отрицательны, а энтропия смешения положительна во всем диапазоне составов раствора. Экспериментальные изотермы сорбции воды и концентрационные зависимости энтальпии разбавления водных растворов проанализированы с использованием термодинамической модели, учитывающей парные невалентные взаимодействия в растворе, неравновесную стеклообразную структуру полимера и эффекты диссоциации ионогенных сульфогрупп Nafion. Расчетное значение параметра Флори–Хаггинса составило 1.48, а значение его энтальпийной компоненты близко к нулю.

DOI: 10.31857/S2308112023700463, EDN: ZGTYUI

ВВЕДЕНИЕ

Иономер полиперфторсульфоновой кислоты Nafion, разработанный компанией “DuPont” в 1960-х гг. широко применяется в мембранных топливных элементах с полимерным электролитом, датчиках, проточных ванадиевых батареях, ионисторах, а также других электрохимических устройствах и электрохимических технологиях [1–3]. Широкое применение этого иономерного материала обусловлено его превосходными ионно-транспортными свойствами, высокой термической и химической устойчивостью в сочетании со стабильными механическими характеристиками.

Особенностью химического строения полиперфторсульфоновых кислот семейства Nafion является комбинация гидрофобной полимерной цепи на основе политетрафторэтилена с ионогенными боковыми цепями перфторированного простого эфира, содержащего гидрофильную сульфогруппу на конце



Аналоги Nafion – мембраны Flemion (“DuPont”), Aquivion (“Solvay”), Aciplex (“Asahi Chemical”) и другие. Российским аналогом Nafion служит мембрана МФ-4СК производства Открытого акционерного общества “Пластполимер” (Санкт-Петербург). Перфторированные полиэфиры, составляющие основу этих мембран, отличаются числом мономерных звеньев в основной и боковых цепях полимера.

Основная сфера применения мембран семейства Nafion – обеспечение транспорта протонов

преимущественно в водных системах. В этой связи исследование процессов взаимодействия полиперфторсульфоновых кислот с водой, их набухания и гидратации представляют интерес не только с фундаментальной точки зрения, но имеют ярко выраженное практическое значение.

При рассмотрении вопросов гидратации полимеров Nafion следует иметь в виду, что данный полимер характеризуется сложной надмолекулярной организацией в силу наличия большого числа гидрофобных групп в сочетании с ионогенными гидрофильными сульфогруппами. В результате взаимодействия гидрофильных групп друг с другом в структуре Nafion возможно образование ионных кластеров, которые обеспечивают поглощение воды мембраной и транспорт сольватированных противоионов. На основании данных малоуглового рентгеновского рассеивания в литературе предложены различные модели кластерной надмолекулярной организации полимерных цепей Nafion [4–7].

Существенную роль в выяснении особенностей взаимодействия мембран семейства Nafion с водой играют термодинамические методы, которые а priori свободны от ограничений выбранной модели надмолекулярной структуры.

Значительное число работ посвящено сорбционным исследованиям водопоглощения и набухания мембран Nafion как в жидкой среде, так и в парах воды. Показано, что изотермы сорбции паров воды хорошо описываются уравнением Брунауэра–Эмметта–Теллера [8]. В то же время отмечается, что поглощение воды на начальном участке изотерм подчиняется закону Генри в широком диапазоне температур [9]. При повышении температуры наблюдается уменьшение водопоглощения при постоянном давлении [10], изотерма сорбции паров воды мембраной принимает линейный вид.

В работах [11, 12], на основании данных изопиестической сорбции, рассматривая Nafion как пористый материал с гидрофильными участками цепи полимера, выделяют два режима сорбции воды мембраной: начальное поглощение сольватационной воды ионами мембраны и дальнейшее заполнение субмикропор при набухании полимера.

Следует отметить, что представление и трактовка изотерм сорбции полимерами семейства Nafion, принятая в работах, посвященных данному полимеру, имеет ряд особенностей. Так, считается, что взаимодействие с молекулами воды обеспечивается в основном гидрофильной сульфогруппой. В связи с этим, в частности, количество сорбированной воды полимерным образцом обычно рассчитывают в единицах количества молей поглощенной воды на моль сульфогрупп в со-

ставе цепи — эту величину принято называть числом гидратации и обозначать как λ .

Установлено, что параметр λ принимает значения 14–16 при температуре 30°C и парциальном давлении паров воды $P/P_s = 1$ [13, 14]. С повышением температуры до 80°C параметр λ уменьшается до 9–10 [15]. Отмечается, что равновесное набухание мембраны в парах воды приблизительно на 25% меньше по сравнению с набуханием мембраны Nafion в жидкой воде. В последнем случае средние значения λ составляют 21–22 [13]. Обсуждению данной особенности, называемой парадоксом Шрёдера [16], посвящено большинство работ по сорбции [16–18] воды мембранами на основе Nafion.

Наряду с исследованиями изотерм сорбции в литературе представлены, хотя и в существенно меньшем количестве, термодинамические данные по взаимодействию Nafion с парами воды.

В работе [19] методом газовой проточной микрокалориметрии была измерена энтальпия сорбции паров воды измельченной мембраной Nafion 117. Тепловой эффект сорбции измеряли при непрерывном пропускании паров воды с заданным относительным давлением, а затем — тепловой эффект десорбции в токе сухого азота. Рассчитанное на основании этих данных значение мольной энтальпии моногидратации сульфогруппы иономера составило 83 кДж/моль, что близко к энтальпии растворения в воде трифторметансульфоновой кислоты, которая составляет 79 кДж/моль [20]. С учетом расчетной энтальпии моногидратации серной кислоты (54 кДж/моль) [21] авторами сделан вывод о влиянии атомов фтора на ионизационное равновесие и на энтальпию гидратации сульфогруппы в иономере. Также установлено, что при высокой активности водяных паров тепловой эффект сорбции приближается к энтальпии испарения воды (44.7 кДж/моль) [22].

В работе [23] тепловой эффект сорбции воды мембраной Nafion был измерен путем ступенчатого дозированного добавления водяного пара при разбивании стеклянной ампулы с известным количеством воды в вакуумной системе, соединенной с калориметром. Регистрировали тепловой эффект сорбции при последовательном увеличении содержания воды. Было показано, что равновесная теплота сорбции воды на мембране при максимальной активности пара не превышала энтальпию испарения воды, значения начальной энтальпии гидратации сульфогрупп составляло 68 кДж/моль.

В целом можно отметить, что имеющиеся в литературе термодинамические данные в определенной мере ограничены анализом комплексообразования молекул воды лишь с полярными сульфогруппами в макромолекулярной цепи Nafion. В то же время при рассмотрении взаимодействия

Nafion с избытком жидкой воды, что чаще всего и реализуется на практике, нет никаких оснований исключать из рассмотрения возможности межмолекулярных взаимодействий с участием всей макромолекулярной цепи, включая и гидрофобные фторированные участки, а также эффекты проявления структурных особенностей полимера. В частности, в представленных в литературе подходах к анализу изотерм сорбции совершенно не учитывается тот факт, что Nafion при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, во всяком случае его аморфные участки, доля которых по разным оценкам составляет от 80 до 97% в зависимости от способа получения мембраны [24–27]. Также отсутствует анализ термодинамических функций смешения водных растворов Nafion, включая анализ величин энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения.

В термодинамике растворов полимеров общепринятым является термодинамический подход, основанный на теории Флори–Хаггинса, который может быть дополнен учетом стеклообразного состояния полимера, его частичной кристалличности, а также учетом процесса диссоциации ионогенных групп [28, 29]. Тем не менее, термодинамический анализ растворов Nafion в воде в рамках теории Флори–Хаггинса в литературе практически отсутствует. Имеется лишь ранняя работа [30], в которой сделана попытка оценки плотности энергии когезии звеньев Nafion по данным о степени набухания в различных растворителях с использованием уравнения Флори–Ренера.

В настоящей работе поставлена задача методами сорбции и микрокалориметрии получить и проанализировать концентрационные зависимости термодинамических функций: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения протонированной формы Nafion с водой. Ниже представлены результаты сорбционных и калориметрических исследований и рассчитанные на их основе термодинамические функции смешения Nafion с водой и проведено их термодинамическое моделирование в рамках теории Флори–Хаггинса с учетом стеклообразного состояния полимера. Будут определены значения параметра Флори–Хаггинса и его составляющих, а также параметров стеклообразной структуры полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила протонированная мембрана Nafion 212 (толщина 50.8 мкм) (“DuPont”, США), полученная методом полива из раствора. Средневзвешенная молекулярная масса данной марки Nafion 2.55×10^5 [31]. Температуру стеклования определяли методом ДСК (NETZSCH DSC 214 Polyma), она составила 140°C. Степень кристалличности образца, по дан-

ным рентгенофлуоресцентного анализа (дифрактометр Stoe STADI-P), 6.4%.

Мембрану очищали от примесей, выдерживая образцы в 5%-ном растворе H_2O_2 (ос.ч., ТУ 2611-003-57856778-2004) при 60–80°C в течение 2 ч, а затем промывали в дистиллированной воде. Протонирование очищенной мембраны осуществляли путем выдержки образцов в 0.1 М HCl (ос.ч., Общество с ограниченной ответственностью “Сигма Тек”) при 60–65°C с последующей промывкой. Подготовленные образцы сушили на воздухе при 60°C в течение 1 ч и оставляли при комнатной температуре над P_2O_5 на 2 недели. Для пленочных образцов гравиметрическим методом определяли максимальное водопоглощение мембраной, т.е. значение предельной степени набухания в воде, которое составило 40%. Криогенное измельчение высушенных мембран проводили в фарфоровой ступке при постоянном добавлении жидкого азота. Полученный порошок оставляли над P_2O_5 на 2 недели.

Изотермическую интервальную равновесную сорбцию паров воды порошкообразным образцом Nafion изучали объемным методом с помощью автоматического анализатора ASAP 2020 (“Micromeritics”, США) при комнатной температуре. Навеску полимера массой 0.115 г помещали в стеклянную ампулу и проводили дегазацию образца в вакууме при 90°C. Затем ампулу присоединяли к порту установки и измеряли количество сорбированной воды в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения анализатора. Программа измерений включала вакуумирование образца и дробную дозированную подачу паров воды в ампулу. После подачи каждой дозы программой анализировалось начальное давление паров в ампуле и установление равновесного давления в результате адсорбции паров образцом полимера. Исходя из разности начального давления и равновесного давления с использованием значения объема ампулы, который также определялся программой, рассчитывалось количество сорбированной воды для каждого равновесного относительного давления. Исследованный диапазон относительного давления составил 0–0.875 и был разбит на 40 точек.

Тепловые эффекты взаимодействия порошка Nafion 212 с водой измеряли с использованием изотермического микрокалориметра типа “Кальве ДАК-1-1” (Научно-исследовательский институт экспериментального приборостроения, Черноголовка) при 25°C. Точную навеску полимера (~40 мг) помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0.5 мл и сушили на воздухе при 60°C до постоянной массы, затем добавляли заданное количество воды, которая полностью растворялась в полимерной матрице, вызывая ее ограниченное набухание. Для систем с большим

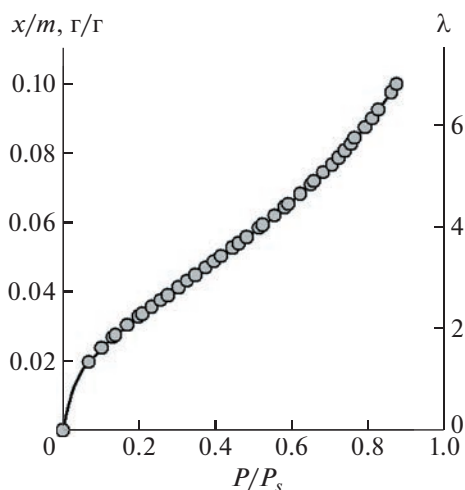


Рис. 1. Изотерма сорбции для порошкообразной мембраны Nafion 212, выдержанной при 60°C. Коэффициент корреляции $R^2 = 0.9994$. Пояснения в тексте.

содержанием полимера набухание проводили методом сорбции воды из паровой фазы в вакууме. Ампулы с навесками Nafion, содержащими разное количество воды, запаивали и помещали в калориметрическую камеру с 5 мл воды. После термостатирования ампулу разбивали в калориметрической ячейке, заполненной избытком воды, и измеряли тепловой эффект процесса поглощения воды ограниченно набухшими образцами Nafion до достижения равновесной степени набухания. Длительность процесса тепловыделения (возвращения показаний калориметра на базовую линию) составляла 2–3 ч в зависимости от содержания полимера в системе. Относительная погрешность измерений составляла 5% для тепловых эффектов, превышающих 10 Дж/г, и 10% для тепловых эффектов в диапазоне 1–10 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиперфторсульфоновая кислота Nafion не образует водных растворов во всем диапазоне составов, а лишь ограниченно набухает. В связи с этим представленные ниже термодинамические данные относятся только к области макроскопически однородного равновесного набухания полимера при концентрации Nafion выше 60 мас. %. На микроскопическом уровне набухание, очевидно, не является однородным, в силу того, что структура Nafion включает как аморфную, так и кристаллическую части. Наиболее вероятно, что вода растворяется в аморфной части структуры, так что представленные термодинамические данные относятся именно к взаимодействию воды с неупорядоченной структурой Nafion в составе аморфной фазы. Все приведенные расчеты были

выполнены без учета изменения соотношения доли аморфных и кристаллических областей, вызванного набуханием полимера, сопровождающимся понижением температуры стеклования и уменьшением степени кристалличности при росте объемной доли аморфных областей в процессе набухания.

Изотерма сорбции паров воды образцом полиперфторсульфоновой кислоты Nafion при 25°C в координатах удельная адсорбция x/m (г воды/г полимера)—относительное давление пара P/P_s представлена на рис. 1. Она имеет вид S-образной кривой с выпуклым начальным участком, что характерно для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Линия, аппроксимирующая экспериментальные значения, отвечает модельной изотерме, представленной уравнениями (8)—(12), которая будет обсуждена ниже.

В большинстве работ [11, 13–15], описывающих сорбцию воды мембранами Nafion, наряду с массой воды, поглощенной единицей массы полимера x/m пользуются числом гидратации λ , которое рассчитывают следующим образом:

$$\lambda = \frac{x}{m} \frac{EW}{M_{H_2O}}, \quad (1)$$

где EW — эквивалентная масса полимера, приходящаяся на 1 моль сульфогрупп, M_{H_2O} — молекулярная масса воды. Число гидратации является мерой количества молекул воды, приходящееся на сульфогруппу в полимере.

Для исследуемой мембраны H^+ -Nafion 212 эквивалентная масса EW по данным производителя составляет 1100 г/моль. Рассчитанные с помощью этого значения величины параметра гидратации λ также приведены на рис. 1.

Значение λ при $P/P_s = 0.65$ в литературе часто используют для сопоставления мембран Nafion, относящихся к разным партиям [19]. Обычно этот параметр изменяется в пределах 4–5.5. Полученное нами значение $\lambda = 4.3$ также попадает в указанный диапазон.

На основании изотермы сорбции с использованием классического термодинамического подхода были определены концентрационные зависимости химических потенциалов воды и полимера, а также концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения Nafion с водой в области его ограниченного набухания. Для каждой точки изотермы по уравнению

$$\omega_2 = \frac{1}{1 + x/m} \quad (2)$$

была рассчитана весовая доля Nafion ω_2 в растворе, находящемся в равновесии с паром воды при определенном значении относительного давле-

ния. Значения относительного давления использовали для расчета изменения удельного химического потенциала воды $\Delta\mu_1$ по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P}{P_s}, \quad (3)$$

в котором $M_1 = 18$ г/моль — молекулярная масса воды, $\frac{P}{P_s}$ — относительное давление.

Изменение удельного химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ рассчитывали интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1 \quad (4)$$

(ω_1, ω_2 — массовая растворителя и полимера).

Имеется несколько вариантов вычисления данного интеграла с бесконечным нижним пределом [32]. Мы использовали следующий подход: строили зависимость отношения $\omega_2/(1 - \omega_2)$ как функцию $\Delta\mu_1$; проводили ее сплайн-интерполяцию; в качестве нижнего предела интегрирования брали экстраполированную точку пересечения сплайн-функции с осью абсцисс.

Используя рассчитанные величины $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, вычисляли значения энергии Гиббса смешения Nafion с водой в области гомогенного набухания полимера Δg^m

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (5)$$

Концентрационные зависимости $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ и Δg^m представлены на рис. 2. Видно, что величины всех термодинамических потенциалов лежат в области отрицательных значений. Зависимость $\Delta\mu_1$ имеет вид спадающей выпуклой кривой, а зависимость $\Delta\mu_2$ — возрастающей кривой. Концентрационная зависимость Δg^m имеет вид вогнутой кривой, что свидетельствует о термодинамической устойчивости водного раствора Nafion.

Следует отметить, что полученные значения термодинамических потенциалов растворения Nafion в воде отвечают достаточно узкой области составов — концентрированным растворам. Это ограничение связано с особенностью сорбционного эксперимента, в котором растворитель, в данном случае — вода, поглощается полимером из паровой фазы.

В отличие от сорбции в калориметрическом эксперименте взаимодействие Nafion с водой осуществляется в жидкой среде в более широком интервале составов. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость энтальпии предельного набухания Nafion в большом избытке воды. Абсциссы экспериментальных точек соответствуют

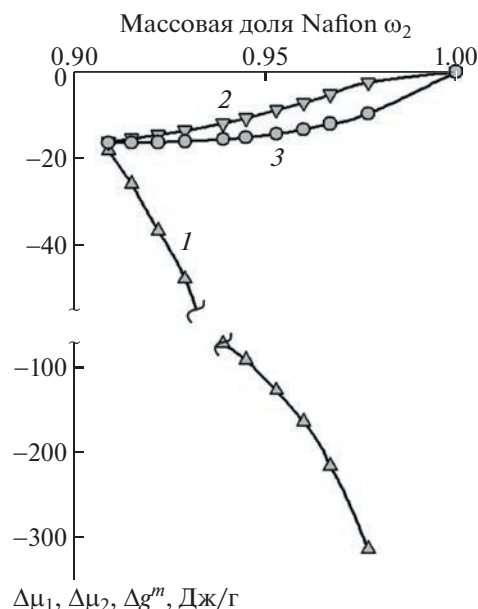


Рис. 2. Концентрационные зависимости химического потенциала воды (1), полимера Nafion (2) и энергии Гиббса смешения (3) в области ограниченного набухания Nafion в воде при 25°C.

содержанию Nafion в предварительно приготовленных набухших пленках, отвечающих области ограниченного растворения воды в структуре Nafion. В ходе калориметрического эксперимента данные растворы поглощали воду до достижения предельной степени набухания, значение которой (40%) было приведено выше в Экспериментальной части. Содержание Nafion при этом составляет 60%. Ордината каждой точки соответствует энтальпии процесса набухания в расчете на 1 г полимера. Кривая на рис. 3 соответствует модельной зависимости, представленной уравнениями (13)–(16), которая будет обсуждена ниже.

На рис. 3 видно, что энтальпия набухания во всей области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой Nafion, принимает отрицательные значения. В области концентрации до 80% наблюдается участок, близкий к линейному. При более высокой концентрации Nafion происходит резкое увеличение отрицательных значений энтальпии набухания.

Точка пересечения кривой с правой осью ординат соответствует значению энтальпии набухания в воде при 25°C полностью высушенного полимера Nafion ($\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) = -13.6 \pm 0.5$ Дж/г).

Представленные на рис. 3 значения энтальпии набухания позволяют определить значения энтальпии смешения (Δh^m) Nafion с водой в области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой, с использованием термохимического цикла Тагер–Домбек [33] по уравнению

$$\Delta h^m = \omega_2 (\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) - \Delta H_{\text{наб}}(\omega_2)). \quad (6)$$

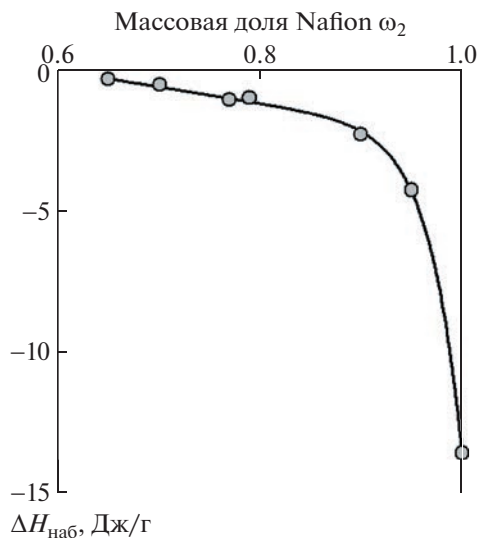


Рис. 3. Энтальпия набухания в избытке воды частично набухших образцов Nafion при 25°C. Абсцисса точек соответствует содержанию полимера в частично набухом образце, ордината – энтальпии процесса набухания до предельной степени набухания 40% воды, 60% полимера. Коэффициент корреляции $R^2 = 0.9934$. Пояснения в тексте.

Рассчитанная концентрационная зависимость энтальпии смешения аморфной фазы Nafion с водой показана на рис. 4. Там же приведены зависимости энергии Гиббса и энтропии смешения ($T\Delta s^m$), значения которой были рассчитаны по уравнению

$$T\Delta s^m = \Delta h^m - \Delta g^m \quad (7)$$

Энтальпия смешения Nafion с водой отрицательна во всем концентрационном диапазоне, что свидетельствует об энергетическом выигрыше при растворении. При этом обращает на себя внимание тот факт, что значения энтальпии смешения меньше по абсолютной величине, чем значения энергии Гиббса смешения. Корректное сопоставление экспериментальных значений возможно только в области концентрированных растворов в силу того, что значения Δg^m определены в более узком концентрационном диапазоне, чем значения Δh^m (парадокс Шрёдера). Мы условно экстраполировали значения энергии Гиббса на весь диапазон составов, отвечающих образованию растворов Nafion, прямой, которая соответствует аддитивной схеме образования растворов в данном диапазоне составов.

С учетом такой экстраполяции рассчитанная концентрационная зависимость энтропии смешения положительна во всей области составов растворов, что указывает на преобладание процессов разупорядочения при растворении Nafion в воде.

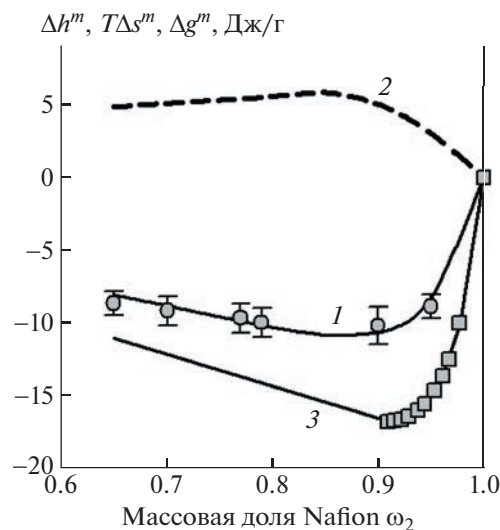


Рис. 4. Концентрационные зависимости, энтальпии (1), энтропии смешения (2) и энергии Гиббса (3) смешения Nafion с водой при 25°C в области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой.

Следует отметить, что представленные термодинамические функции смешения носят интегральный характер и не дают детального представления о природе процессов при набухании мембран Nafion в воде, которые обусловлены комбинацией различных факторов, вытекающих из сложной химической природы Nafion.

В определенной мере эти факторы можно оценить путем термодинамического моделирования. Ранее в работах [28, 34] были рассмотрены примеры такого моделирования изотерм сорбции и концентрационных зависимостей энтальпии разбавления для полимерных электролитов, находящихся в стеклообразном состоянии.

Согласно этому подходу, изменение химического потенциала воды при сорбции рассматривается как сумма следующих вкладов:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,\text{ФХ}} + \Delta\mu_{1,\text{неравн}} + \Delta\mu_{1,\text{сжат}} + \Delta\mu_{1,\text{эл. статич}}, \quad (8)$$

где $\Delta\mu_{1,\text{ФХ}}$ – вклад объемных взаимодействий в соответствии с теорией Флори–Хаггинса, $\Delta\mu_{1,\text{неравн}}$ – вклад неравновесной стеклообразной структуры полимера, $\Delta\mu_{1,\text{сжат}}$ – вклад сжатия системы при растворении, $\Delta\mu_{1,\text{эл. статич}}$ – вклад электростатического взаимодействия заряженных групп полиэлектролита с растворителем.

$$\Delta\mu_{1,\text{ФХ}} = RT(\ln(1 - \phi) + (1 - 1/N)\phi + \chi\phi^2), \quad (9)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{неравн}} = g_v(1 - \phi_v^0)\phi\left(\frac{1}{\phi_v^0} - 1\right) \quad (10)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{сжат}} = -RT \ln(1 - \phi_v^0\phi\left(\frac{1}{\phi_v^0} - 2\right)) \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{электр}} = -RT \frac{V_1}{V_2} \beta_0 (1 - \varphi) \varphi^2 \quad (12)$$

Здесь φ — объемная доля полимера в растворе; $N = 500$ — степень полимеризации; χ — параметр Флори–Хаггинса; g_v — избыточная свободная энергия размещения молекулы растворителя в вакансии; φ_v^0 — доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре; V_1 — мольный объем растворителя; V_2 — мольный объем полимерного звена, оцениваемый отношением ММ звена Nafion-212 — $M_2 = 544$ г/моль [25] к плотности полимера (1.58 г/см³ [35]); β_0 — степень ионизации цепи в разбавленном растворе. Степень полимеризации N была оценена по отношению средневзвешенной молекулярной массы Nafion ($\sim 2.55 \times 10^5$) [31] к молярной массе полимерного звена.

Аналогичным образом разбивается величина энтальпии набухания Nafion в воде, представленная на рис. 3 [29]:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \Delta H_{\text{наб.ФХ}} + \Delta H_{\text{наб.неравн}} + \Delta H_{\text{наб.электр}} \quad (13)$$

где $\Delta H_{\text{наб.ФХ}}$ — вклад парного взаимодействия полимер–растворитель, связанный с энтальпийным параметром Флори–Хаггинса χ_H , $\Delta H_{\text{наб.неравн}}$ — вклад неравновесной стеклообразной структуры, $\Delta H_{\text{наб.электр}}$ — вклад электростатического взаимодействия ионов полиэлектролита.

$$\Delta H_{\text{наб.ФХ}} = \chi_H RT (\varphi - \varphi_0) \quad (14)$$

$$\Delta H_{\text{наб.неравн}} = \epsilon_{\text{ког}} \varphi_v^0 \varphi \left(\frac{1}{\varphi_v^0} - 2 \right) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{наб.электр}} = \\ = -\xi RT \left[\ln \frac{\varphi}{\varphi_0} - \beta_0^2 ((1 - \varphi)^2 \ln \varphi - (1 - \varphi_0)^2 \ln \varphi_0) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $\epsilon_{\text{ког}}$ — энергия когезии цепей полимера в расчете на 1 ячейку квазирешетки раствора; φ_v^0 — доля метастабильных вакансий стеклообразной структуры; ξ — безразмерный эмпирический параметр, представляющий собой отношение энергии электростатического отталкивания двух соседних одноименных зарядов, локализованных на цепи, к тепловой энергии; φ_0 — объемная доля полимера, соответствующая предельной степени набухания.

Уравнения (9)–(12) были использованы для описания экспериментальной изотермы сорбции паров воды образцом Nafion, а уравнения (14)–(16) — для описания концентрационной зависимости энтальпии предельного набухания. Для аппроксимации данных были выбраны следующие значения молекулярных параметров: $V_1 = 18$ см³/моль, $V_2 = 344$ см³/моль, $\beta_0 = 0.8$, $\varphi_0 = 0.6$, остальные параметры варьировались. Результаты аппрокси-

мации представлены в виде кривых на рис. 1 и 3 соответственно. Видно, что данная термодинамическая модель хорошо описывает экспериментальные данные, как в случае изотермы сорбции, так и в случае концентрационной зависимости энтальпии набухания. Коэффициенты корреляции R^2 приведены в подписях к указанным рисункам. В обоих случаях они близки к единице. В результате были получены следующие значения варьируемых параметров: $\chi = 1.48 \pm 0.05$, $\chi_H = -0.06 \pm 0.03$, $g_v = -8.72 \pm 0.07$ кДж/моль (H₂O), φ_v^0 (сорбция) = 0.036 ± 0.001 , φ_v^0 (калориметрия) = 0.043 ± 0.002 , $\epsilon_{\text{ког}} = -7.19 \pm 0.05$ кДж/моль (H₂O).

Соотношение разных вкладов, выделенных при термодинамическом моделировании, представлено на рис. 5. Расчет проведен по уравнениям (9)–(13) для вкладов в химический потенциал и по уравнениям (14)–(16) для вкладов в энтальпию разбавления. Точки на рисунке даны как визуальный ориентир. Доминирующими вкладами в термодинамические функции взаимодействия воды с Nafion являются вклад бинарного взаимодействия, оцениваемый в рамках теории Флори–Хаггинса, и вклад неравновесной упаковки стеклообразного полимера. Вклад электростатического взаимодействия ионов и вклад изменения объема при набухании пренебрежимо малы. В случае электростатического вклада это связано с тем, что набухшие пленки Nafion содержат недостаточное количество воды для обеспечения диссоциации ионогенных групп и проявления полиэлектролитных эффектов. Малые значения вклада сжатия связаны с малой величиной доли метастабильных вакансий в неравновесной структуре стеклообразного полимера Nafion (φ_v^0).

Отдавая себе отчет в том, что процедура количественного описания экспериментальных данных носит в значительной мере условный характер, выборочно проанализируем значения тех параметров, которые обуславливают наиболее значимые вклады в термодинамические функции набухания Nafion в воде.

Наибольший интерес с точки зрения термодинамической теории растворов полимеров представляют значения параметра Флори–Хаггинса χ и его энтальпийной компоненты χ_H . При этом необходимо иметь в виду, что они отражают лишь парные межмолекулярные взаимодействия воды со звеньями и функциональными группами полимера и не включают в себя эффекты, связанные с ионизацией цепи полимера и электростатическими взаимодействиями.

Интегральный параметр Флори–Хаггинса составляет 1.48, что существенно больше критического значения 0.5. Это указывает на то, что вода

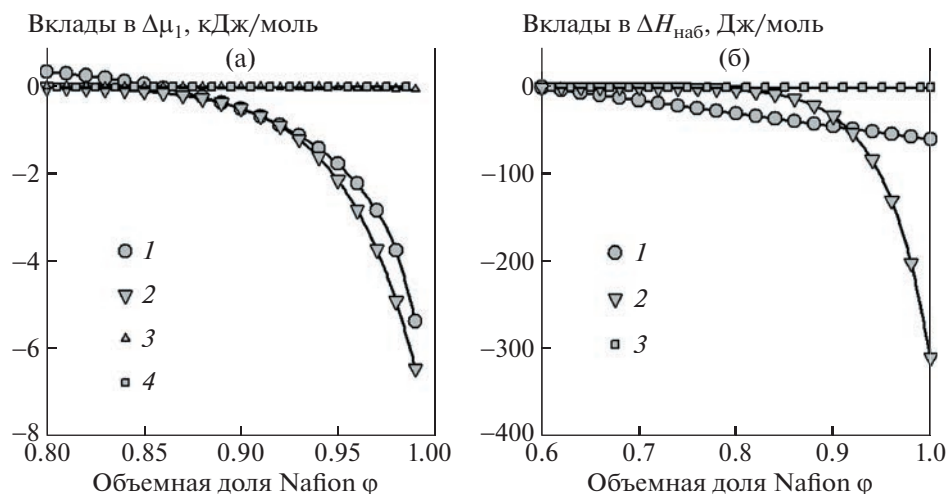


Рис. 5. Сопоставление различных вкладов в термодинамические функции взаимодействия Nafion с водой. а – вклады в изменение химического потенциала воды, согласно уравнениям (9)–(13): 1 – $\Delta\mu_{1, \text{ФХ}}$, 2 – $\Delta\mu_{1, \text{неравн}}$, 3 – $\Delta\mu_{1, \text{сжат}}$, 4 – $\Delta\mu_{1, \text{электр}}$; б – вклады в энтальпию набухания согласно уравнениям (14)–(16): 1 – $\Delta H_{\text{наб, ФХ}}$, 2 – $\Delta H_{\text{наб, неравн}}$, 3 – $\Delta H_{\text{наб, электр}}$. Точки приведены как визуальный ориентир.

является термодинамически “плохим” растворителем для Nafion-212, что и обуславливает лишь частичное набухание мембраны Nafion в воде. В литературе приводятся различные значения параметра Флори–Хаггинса для мембран Nafion с разной предысторией [30, 36, 37]. Они находятся в диапазоне 0.9–2.4. Определенное нами значение попадает в середину этого диапазона.

Учитывая то, что структура мембран Nafion сильно зависит от способа их получения, трудно было бы ожидать количественного соответствия значений параметра Флори–Хаггинса для разных модификаций данного полимера. Вместе с тем, общей чертой является характеристика воды как термодинамически “плохого” растворителя Nafion.

Энтальпийная компонента параметра Флори–Хаггинса χ_H близка к нулю. Это означает, что при энергетическом взаимодействии звеньев Nafion с молекулами воды, выигрыш в энергии за счет образования новых контактов разнородных молекул компенсируется проигрышем при разрушении контактов однородных молекул.

Иными словами, большое значение интегрального параметра $\chi = 1.48$ обусловлено не энергетическими, а энтропийными причинами. А именно, энтропийными потерями при парном взаимодействии звеньев Nafion с молекулами воды. Тем не менее, соотношение интегральных функций смешения данных растворов: $\Delta h^m > \Delta g^m$ (см. рис. 4) обуславливает положительные значения интегральной энтропии смешения Nafion с водой в области гомогенности. Это означает, что энтропийные потери при парном взаимодей-

ствии звеньев Nafion с молекулами воды компенсируются комбинаторными энтропийными эффектами, связанными с разупорядочением надмолекулярной структуры Nafion при ее набухании в воде. Последние доминируют в концентрированных растворах.

Источником энтропийных потерь, с одной стороны, является гидратация полярных сульфогрупп, в результате чего происходит связывание молекул воды в гидратных оболочках и потеря трансляционной энтропии. С другой стороны, потеря энтропии также характерна для эффекта гидрофобной гидратации неполярных участков цепи, вокруг которых формируются уплотненная структура воды, что в литературе образно именуют “образованием айсбергов” [38]. Эффекты гидратации, как гидрофильной, так и гидрофобной, обуславливающие большие положительные значения χ , начинают преобладать при увеличении содержания воды. В результате растворения Nafion не происходит, а наблюдается лишь ограниченное его набухание в воде.

Наряду с приведенными выше параметрами парного взаимодействия представлен набор параметров термодинамической модели ϕ_v^0 , g_v , $\epsilon_{\text{ког}}$, которые описывают эффекты разрушения неравновесной стеклообразной структуры Nafion при растворении в воде. Здесь приведено два значения доли неравновесных вакансий в структуре полимера ϕ_v^0 , поскольку этот параметр был оценен по двум независимым наборам экспериментальных данных. Тем не менее, значения параметра ϕ_v^0 , определенные из изотерм сорбции, близки к значениям этого параметра, оцененны-

ми из концентрационных зависимостей энтальпии разбавления. Видно, что доля неравновесных вакансий невелика, т.е. стеклообразная структура Nafion достаточно плотная.

Избыточная свободная энергия размещения молекулы воды в неравновесной вакансии g_v отрицательна и велика по абсолютной величине (-8.72 кДж/моль). По физическому смыслу данный параметр характеризует адсорбцию на неплотностях упаковки стеклообразной структуры полимера. По порядку величины g_v соответствует имеющимся в литературе значениям энтальпии связывания молекул воды сульфогруппами, которые были представлены выше. Значения энергии когезии $\epsilon_{\text{ког}}$ Nafion (-7.19 кДж/моль) несколько меньше по абсолютной величине, чем значения свободной энергии g_v . Вероятно, что это обусловлено отрицательным энтропийным вкладом адсорбции молекул воды. В то же время данный вклад не является существенным, и избыточная свободная энергии размещения молекулы воды в неравновесной вакансии в основном связана с энергетическими причинами.

Учитывая близость к нулю энтальпийной компоненты параметра Флори–Хаггинса, именно эффект разрушения неравновесной стеклообразной структуры и обеспечивает общий энергетический выигрыш при образовании водных растворов Nafion, который проявляется в отрицательных значениях энтальпии смешения растворов (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесная стеклообразная структура Nafion существенным образом определяет энтальпию смешения его водных растворов. Благодаря этому фактору интегральная энтальпия смешения отрицательна, несмотря на то, что парные невалентные взаимодействия в растворе в совокупности проявляют атермический характер.

Полиэлектролитная природа полиперфторсульфоновой кислоты Nafion в наиболее явной форме проявляется в величине и знаке энтропии смешения с водой в процессе набухания аморфной фазы мембраны. Ее положительные значения свидетельствуют о суммарном эффекте разупорядочения при растворении Nafion. Это, по всей видимости, обусловлено трансляционной энтропией противоионов, образующихся при диссоциации ионогенных сульфогрупп полимера. Парные межмолекулярные взаимодействия, проявляющиеся в величине энтропийной компоненты параметра Флори–Хаггинса, напротив, приводят к структурообразованию в растворе, которое не способствует положительным значениям энтропии смешения. В то же время полиэлектролитные эффекты являются доминирующими.

Авторы выражают благодарность Е.Д. Кузнецовой за помощь в проведении сорбционных измерений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по теме № 0320-2019-0005 (Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987.
2. *Kim J., Yamasaki K., Ishimoto H., Takata Y.* // Polymers. 2020. V. 1. № 3. P. 1730.
3. *Mazzapioda L., Lo Vecchio C., Danyliv O., Baglio V., Martinelli A., Navarra M. A.* // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 2019.
4. *Haubold H.G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10. P. 1559–1563.
5. *Yeager H.L., Eisenberg A.* // ACS Symp. Ser. Washington: ACS, 1982. V. 180. Ch. 4. P. 41.
6. *Schmidt-Rohr K., Chen Q.* // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 75.
7. *Ivanova N.A., Spasov D.D., Grigoriev S.A., Fateev V.N.* // Polymers. 2022. V. 14. № 20. P. 4395.
8. *Thampan T., Malhotra S., Tang H., Datta R.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 9. P. 3242.
9. *Morris D.R., Sun X.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 8. P. 1445.
10. *Pineri M., Volino F., Escoubes M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. № 10. P. 2009.
11. *Zawodzinski T.A., Springer T.E., Davey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfeld S.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 7. P. 1981.
12. *Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L.* // Polym. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 19. P. 4619.
13. *Zawodzinski T.A., Derouin C., Radzinski S., Sherman R.J., Smith V.T., Springer T.E., Gottesfeld S.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 4. P. 1041.
14. *James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliott A.M., Hanna S., Miles M.J.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 20. P. 5111.
15. *Hinatsu J.T., Mizuhata M., Takenaka H.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 6. P. 1493.
16. *Vallieres C., Winkelman D., Roizard D., Favre E., Scharfer P., Kind M.* // J. Membr. Sci. 2006. V. 278. № 1–2. P. 357.
17. *Choi P., Datta R.* // ACS Div. Fuel Chem. Prepr. 2003. V. 48. № 1. P. 300.
18. *Weber A.Z., Newman J.* // J. Electrochem. Soc. A 2004. V. 151. № 2. P. 311.
19. *Reucroft P.J., Rivin D., Schneider N.S.* // Polymer. 2002. V. 43. № 19. P. 5157.
20. *Benoit R.L., Figeys D.* // Can. J. Chem. 1991. V. 69. № 12. P. 1985.
21. *Noppel M.* // J. Geophys. Res.: Atmospheres. 2000. V. 105. № 15. P. 19779.

22. *Newsham D.M.T., Mendez-Lecanda E.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. № 3. P. 291.
23. *Ostrovskii V.E., Gostev B.V.* // J. Therm. Anal. 1996. V. 46. № 2. P. 397.
24. *Kusoglu A., Savagatrup S., Clark K.T., Weber A.Z.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 18. P. 7467.
25. *Kim M.H., Glinka C.J., Grot S.A., Grot W.G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 14. P. 4775.
26. *Shi S.W., Dursch T.J., Blake C., Mukundan R., Borup R.L., Weber A.Z., Kusoglu A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. № 5. P. 570.
27. *Li J.S., Yang X., Tang H.L., Pan M.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 361. № 1–2. P. 38.
28. *Safronov A.P., Adamova L.V.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 4. P. 408.
29. *Safronov A.P., Terziyan T.V.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 733.
30. *Yeo R.S.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 432.
31. *Mourey T.H., Slater L.A., Galipo R.C., Koestner R.J.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 34. P. 5801.
32. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чертков В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2077.
33. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Рипол Классик, 1978.
34. *Safronov A.P., Adamova L.V., Blokhina A.S., Kamalov I.A., Shabadrov P.A.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 33.
35. *Chu D., Tryk D., Gervasio D., Yeager E.B.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 277.
36. *Choi P., Jalani N.H., Datta R.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 3. E123.
37. *Wang D., Cornelius C.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2017. V. 55. № 5. P. 435.
38. *Shinoda K.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 13. P. 1300.