

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ НА СТРУКТУРУ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н., Бессонова Н. П.,
Дрейман Н. А., Соколов Л. Ф., Бакеев Н. Ф.

Рентгенографическим и калориметрическим методами изучено структурообразование в перфорированной сульфокатионитовой мембране в зависимости от наличия в исходном сополимере низкомолекулярных фракций. Установлено, что удаление низкомолекулярных фракций происходит из аморфной матрицы сополимера. При этом распределение кристаллических участков по объему образца становится более однородным, а формирование системы кластеров ионообменных групп в мембране не зависит от наличия низкомолекулярных фракций и определяется условиями омыления исходного сополимера.

Перфорированные сульфокатионитовые ионообменные мембранны (ПСМ) широко применяют в процессах электрохимического производства [1]. Известно [2], что ионообменные группы в ПСМ способны агрегировать с образованием кластеров, что в значительной мере определяет комплекс свойств мембранны. Однако вопросы кластерообразования в ПСМ изучены недостаточно полно.

В работе [3] было показано, что в низкомолекулярных олигомерных полизелектролитах (полианионы и поликатионы) также возможно образование кластеров ионогенных групп. В связи с этим важно выяснить, связано ли образование кластеров в ПСМ с наличием в мембране низкомолекулярных фракций или нет.

Цель данной работы — изучение структурообразования в ПСМ в зависимости от наличия в мембране низкомолекулярных фракций.

Изучали ПСМ на основе сополимера ТФЭ и перфтор-3, 6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторид-октен-1 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$) с содержанием второго сомономера ~12 мол. %. Образцы исходного сополимера исследовали в виде порошка и пленок толщиной 0,2 мм, спрессованных из порошка при 180–240°. Для удаления низкомолекулярных фракций из исходного порошка применяли фреон. Изучали необработанные образцы сополимера с низкомолекулярными фракциями (ПСМН) и обработанные фреоном высокомолекулярные образцы (ПСМВ). Потери веса сополимера после обработки фреоном составляли ~3 %.

На термограммах образцов ПСМН и ПСМВ (рис. 1), полученных с помощью микрокалориметра DSC-2 со скоростью нагревания 40 град/мин, наблюдали переход типа стеклования (12° для ПСМН и ПСМВ) и двойной пик плавления кристаллической фазы сополимера (положение максимумов 217 и 227° для ПСМН и 227 и 239° для ПСМВ). Отметим, что смещение пика плавления в сторону более высоких температур в ПСМВ по сравнению с ПСМН свидетельствует, согласно работе [4], об удалении из полимера низкомолекулярной фракции. Измеренные теплоты плавления ПСМН и ПСМВ были малы по величине и близки между собой (0,3–0,5 кал/г).

Омыление образцов в виде пленок проводили в различных условиях (табл. 1). Исследовали группы образцов I–IV, отличающихся условиями обработки. В первую группу входили исходные сополимеры ПСМН и ПСМВ. Образцы второй группы омыляли в так называемых «стандартных» условиях в кипящей 20%-ной NaOH. Для омыления образцов третьей группы использовали смесь 6 н. KOH : MeOH (1 : 1), обработка в которой, согласно патентным данным [5], приводит к увеличению выхода по току мембран. Все омыленные образцы для дальнейших исследований переводили в H⁺-ионную форму обработкой в 1 н. HCl. В группу IV были включены образцы из групп II и III, прошедшие кипячение в течение 1 ч в воде.

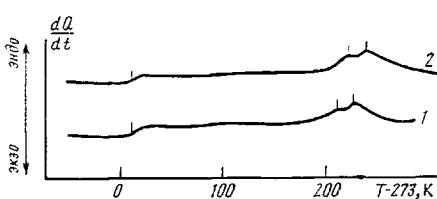


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы плавления ПСМН (1) и ПСМВ (2)

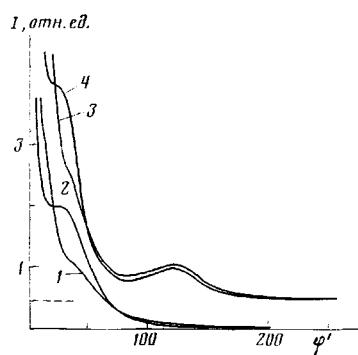


Рис. 2

Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов 1–4 (табл. 1)

Основной метод исследования структуры образцов – рентгенография в больших и малых углах дифракции. Рентгенографические измерения выполняли с помощью разработанного нами на базе малоугловой камеры КРМ-1 и дифрактометра ДРОН автоматизированного комплекса [6]. Все омыленные образцы перед съемкой выдерживали в воде в течение 1 ч при комнатной температуре; образцы во время съемок находились в кювете в набухшем состоянии. Коллимационные искажения малоугловых дифрактограмм изотропных образцов учитывали согласно методике [7]; величину большого периода $C = \lambda/\varphi_m$, где $\lambda = 0,1542$ нм (длина волн Си K_{α} -линии), φ_m – угловое положение максимума рефлекса на малоугловой дифрактограмме.

Анализ структурных параметров кластерной структуры по данным малоуглового рентгеновского рассеяния выполняли согласно методике [8, 9]. При расчете рентгеновской степени кристалличности изотропных образцов по данным рентгеновского рассеяния в больших углах в измеренный профиль линии вносили поправку на поляризационный фактор и фактор Лоренца.

Все исследуемые образцы аморфно-кристаллические. На дифрактограммах в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10-30^\circ$ наблюдали аморфное гало ($2\theta_{\max} = 16,4^\circ$) и слабый кристаллический рефлекс в области углов $2\theta_{\max} = 17,5-17,8^\circ$. Рентгеновская степень кристалличности для образцов 1–8 составляла 8–12 % и не показывала систематического изменения при переходе от одной группы образцов к другой.

На малоугловых дифрактограммах образцов первой группы из табл. 1 наблюдали аморфно-кристаллический рефлекс, отвечающий большому периоду, т. е. среднему расстоянию между центрами соседних кристаллитов, равному 13–16 нм (рис. 2). Нужно отметить, что появление дискретного малоуглового рассеяния вследствие взаимного упорядочения соседних кристаллитов, равномерно распределенных в аморфной матрице, возможно, согласно теоретическому расчету [10], только в том случае, если объемная степень кристалличности в образце не меньше 30 %. Для исследуемых образцов степень кристалличности, как показано выше, значительно меньше указанной величины. Следовательно, наличие на дифрактограммах образцов первой группы малоуглового рефлекса означает, что распределение кристаллитов по объему образца в этом случае не является равномерным.

Интенсивность рефлекса в ПСМН значительно превосходит интенсивность рефлекса в ПСМВ. Таким образом, удаление низкомолекулярных фракций из исходного сополимера способствует более равномерному распределению кристаллических участков по объему образца, что при практически неизменной степени кристалличности приводит к уменьшению интенсивности аморфно-кристаллического малоуглового рефлекса в ПСМВ по сравнению с ПСМН. Неизменность степени кристалличности при переходе от ПСМН к ПСМВ свидетельствует о том, что низкомолекулярные фракции при обработке фреоном удаляются из аморфной матрицы исходного сополимера. В связи с этим интересно проследить за изменениями в кластерной структуре, которая формируется в аморфной матрице мембранны.

На малоугловых дифрактограммах образцов второй, третьей и четвертой групп помимо аморфно-кристаллического рефлекса наблюдали так на-

Таблица 1

Условия приготовления образцов

Группа, №	Образец, №	Исходный материал	Среда	Температура обработки, °C	Время обработки, ч
I	1	ПСМВ	—	—	—
	2	ПСМН	—	—	—
II	3	ПСМВ	20% NaOH	100	7
	4	ПСМН	20% NaOH	100	7
III	5	ПСМВ	6 н. KOH : MeOH (1 : 1)	70	5
	6	ПСМН	6 н. KOH : MeOH (1 : 1)	70	5
IV	7	Образец 3	H ₂ O	100	1
	8	Образец 5	H ₂ O	100	1

Примечание. MeOH — метанол.

Таблица 2

Параметры кластерной структуры образцов

Образец, №	A	B	D ₁	Δd	t	C	Δφ/φ _М
3	0,4	0,6	0	0,268	0,04	4,2	0,463
4	0,4	0,6	0	0,268	0,04	4,2	0,475
5	0,4	0,6	0	0,268	0,08	3,6	0,529
	0,4	0,6	0,08	0,280	0,08		
6	0,4	0,6	0	0,268	0,08	3,6	0,529
	0,4	0,6	0,08	0,280	0,08		
7	0,4	0,6	0,08	0,280	0,08	4,9	0,541
	0,4	0,6	0,1067	0,289	0,04		
8	0,4	0,6	0,1067	0,289	0,04	4,7	0,576
	0,4	0,6	0,133	0,300	0		

Примечание. A — размер кристаллической области; B — размер аморфной области одномерной модели (в долях большого периода C); D₁ — дисперсия распределения кристаллитов по размерам; Δd — дисперсия больших периодов; t — величина переходной зоны (в долях C). Обозначения параметров те же, что и на рис. 3, б. Номера образцов соответствуют табл. 1.

зваваемый «кластерный» рефлекс, обусловленный возникновением в мембранах ассоциатов — кластеров ионообменных групп [2]. Как и в первой группе образцов интенсивность аморфно-кристаллического рефлекса для мембран, приготовленных из ПСМН, значительно превосходит соответствующую интенсивность для мембран из ПСМВ (рис. 2). Таким образом, омыление и последующее набухание в воде практически не затрагивает аморфно-кристаллическую структуру исходных сополимеров.

В отличие от аморфно-кристаллических рефлексов, угловое положение, интенсивность и полуширина кластерных малоугловых рефлексов остаются практически неизменными в пределах каждой группы и меняются при переходе от группы к группе (табл. 2).

Для расчета структурных параметров, характеризующих кластерную структуру, в данной работе использовали методику [8, 9], разработанную для одномерной паракристаллической модели. Сопоставление экспериментальных кривых рассеяния с теоретическим расчетом для одномерной модели требует знания формы рассеивающих структурных единиц. Как показано в работе [11], кластерный рефлекс в перфторированных сульфокатионитовых мембранах возникает вследствие взаимного упорядочения основных цепей ПТФЭ и боковых цепей, образованных молекулами второго сомномера (рис. 3, а). Ему соответствует слоевое распределение электронной плотности, аналогичное распределению электронной плотности для двухслойной упаковки в гребнеобразных полимерах (рис. 3, б). Без большого ограничения можно допустить, что слои электронной плотности в ПСМ имеют вид плоских дисков. Тогда для сопоставления экспериментальной кривой рассеяния I_o с теоретическим расчетом I_t для одномерной

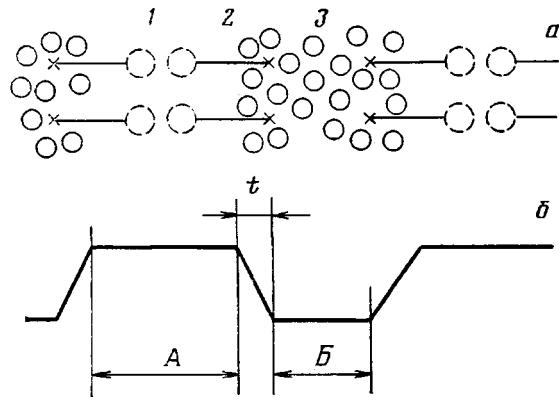


Рис. 3. Фрагмент сечения кластера ионообменных групп в мембране (а) и проекция электронной плотности кластерной структуры (б). а: 1 – поперечное сечение макромолекул ПТФЭ; 2 – второй сомономер; 3 – молекулы воды (крестиками обозначены ионообменные группы с противоположными зарядами); б: параметры, характеризующие проекцию электронной плотности: А – кристаллит; Б – аморфная область; т – переходная зона

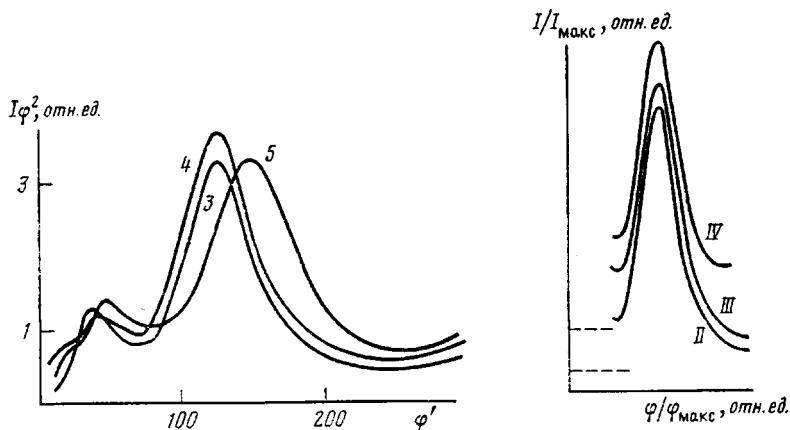


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов 3–5 (табл. 1) после внесения поправки на фактор Лоренца

Рис. 5. Нормированный малоугловой кластерный рефлекс для образцов групп II–IV

модели необходимо выполнить исправление I_0 на фактор Лоренца [12], которое для частиц в форме дисков сводится к умножению I_0 на квадрат угла рассеяния φ^2 (рис. 4). После отделения кластерных рефлексов от диффузной и аморфно-кристаллической составляющих и их нормировки в соответствующих координатах были получены кривые рассеяния (рис. 5). Их со-поставляли с набором кривых, рассчитанных при широкой вариации параметров одномерной модели, выбирая из них линии, наиболее адекватно описывающие экспериментальные кривые¹. Результаты определения структурных параметров для образцов второй, третьей и четвертой групп приведены в табл. 2. В том случае, если две расчетные кривые одинаково хорошо описывали экспериментальную кривую, в таблице даны параметры двух кривых.

Из данных табл. 2 следует, что несмотря на значительные изменения большого периода C и полуширины кластерного рефлекса $\Delta\varphi/\varphi_m$ при переходе от одной группы образцов к другой, параметры кластерной структуры, найденные согласно методике [8, 9], меняются не столь сильно. Об-

¹ Авторы благодарят Б. М. Гинзбурга за предоставление теоретических кривых-шаблонов и методику обработки малоугловых кривых.

разцы 5 и 6, омыленные в смеси 6 н. KOH : MeOH характеризуются большой дисперсией распределения «кристаллических» областей и больших периодов одномерной модели, а также большими величинами переходных зон по сравнению со «стандартным» омылением в NaOH (образцы 3 и 4). Кипячение образцов второй и третьей групп приводило к дальнейшему увеличению дисперсности структурных элементов (образцы 7 и 8). Вместе с тем из результатов табл. 2 следует, что в пределах каждой группы образцов структурные параметры системы кластеров близки между собой.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что удаление низкомолекулярных фракций из исходного сополимера не оказывает существенного влияния на формирование кластерной структуры, которая определяется в основном условиями омыления.

Необходимо добавить, что электропроводность мембран в пределах каждой группы образцов также меняется незначительно.

Авторы благодарят Н. Н. Вознесенскую за приготовление образцов и С. Г. Лакеева за определение электропроводности мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleet D. S. Ion Exchange Membranes. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1983.
2. Gierke T. D., Munn G. F., Wilson F. C. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 11, p. 1687.
3. Michaels A. S. Industr. and Engng Chem., 1965, v. 57, № 10, p. 32.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, т. 3, с. 119.
5. Васильева Е. М., Невежина Т. Б., Дуничев Ю. Ф., Афонина И. И., Дрейман Н. А. Ионообменные фторполимерные мембранны, применяемые в процессах хлорщелочного электролиза: Обзор инф. Сер. Производство и применение полимеризационных пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1983, с. 16.
6. Макаев П. Ю., Озерин А. Н., Ветров В. В. Приборы и техника эксперимента, 1984, № 6, с. 203.
7. Щедрин Б. М., Фейгин Л. А. Кристаллография, 1966, т. 11, № 1, с. 159.
8. Ащеров Б. А., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1316.
9. Ащеров Б. А., Гинзбург Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 894.
10. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland Co., 1962.
11. Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н., Богоявцева Л. П., Тимашев С. Ф., Бакеев Н. Ф. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Применение электродиализа в мембранны-сорбционной технологии очистки и разделения веществ». Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1984, с. 54.
12. Crist B., Morosoff N. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1023.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.III.1985

INFLUENCE OF LOW-MOLECULAR FRACTIONS ON THE STRUCTURE OF PERFLUORINATED SULFOCATION-EXCHANGER MEMBRANE

Ozerin A. N., Rebrov A. V., Yakunin A. N., Bessonova N. P.,
Dreiman N. A., Sokolov L. F., Bakeev N. F.

Summary

Structurization in perfluorinated sulfocation-exchanger membrane dependent on the presence of low-molecular fractions in initial polymer has been studied by X-ray and calorimetric methods. The removal of low-molecular fractions is shown to proceed from the amorphous polymer matrix and to be accompanied by more homogeneous distribution of crystalline fragments in the sample volume. The formation of the system of ion-exchanger groups clusters does not depend on the presence of low-molecular fractions and is affected by conditions of saponification of initial copolymer.