

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАНАХ В ПРОЦЕССАХ ОМЫЛЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ

Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н., Боговцева Л. П.,
Тимашев С. Ф., Бакеев Н. Ф.

Рентгенографическим методом изучено строение исходного перфторированного сополимера и ионообменной мембранны в изотропном и одноосноориентированном состоянии. Омыление сополимера сопровождалось образованием кластеров ионообменных групп, проявляющихся в виде максимума на малоугловых дифрактограммах. Одноосное растяжение мембран приводило к ориентации «кластерного» малоуглового рефлекса в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки. Предложена модель строения аморфных областей перфторированных сульфокатионитовых мембран.

Перфторированные сульфокатионитовые ионообменные мембранны (ПСМ) на основе перфторсополимеров широко применяются в процессах электрохимического производства [1] вследствие их высокой эффективности и стойкости к агрессивным средам. Ионообменные группы в таких мембранных агрегируют с образованием кластеров [2], что оказывает существенное влияние на протекание процессов переноса через мембрану и ее механические свойства. Несмотря на интенсивное исследование свойств данного класса соединений, вопросы структурообразования как в мембранных, так и в исходном для получения мембранны сополимере изучены недостаточно полно. Дополнительную информацию в этом отношении может дать рентгенографическое исследование ориентированных образцов.

Цель данной работы — изучение строения исходного перфторированного сополимера и ПСМ в изотропном и одноосноориентированном состоянии. В качестве метода исследования использовали дифракцию рентгеноносных лучей под большими и малыми углами.

Изучали ПСМ на основе сополимера тетрафортетилена и перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторид-октена-4 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ с содержанием второго сопономера около 12 мол.%. Образцы сополимера имели вид пленок толщиной 0,2 мм. Для придания сополимеру свойств ионообменника, т. е. превращения его в ПСМ, проводили омыление сополимера в 15%-ном растворе NaOH при 97°. Концевая сульфонилфторидная группа SO_2F при омылении превращается в ионообменную группу SO_3^- [3]. ПСМ в H^+ -ионной форме исследовали при комнатной температуре в сухом виде и после набухания в воде. Обменная емкость ПСМ составляла 0,85 мг-экв/г; эквивалентный вес (т. е. вес неомыленного сополимера в граммах, приходящийся на 1 моль ионообменных групп) равнялся 1176; среднее количество разветвлений, рассчитанное из эквивалентного веса — 6 на 100 атомов углерода основной цепи. Одноосную ориентационную вытяжку образцов проводили на воздухе при комнатной и повышенной температурах и характеризовали кратностью вытяжки λ . Рентгенографические измерения выполняли на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией и разрешением 100 нм, а также с использованием дифрактометра ДРОН. Коллимационные искажения малоугловых дифрактограмм изотропных образцов учитывали согласно методике [4]; величину большого периода L рассчитывали из соотношения $L=\lambda/\varphi_m$, где $\lambda=0,1542$ нм — длина волны излучения, φ_m — угловое положение максимума рефлекса на малоугловой дифрактограмме. При расчете рентгеновской степени кристалличности изотропных образцов в измеренный профиль линии вносили поправку на поляризационный фактор и фактор Лоренца. Для оценки нижней границы размеров кристаллических областей из полуширины соответствующего рентгенографического рефлекса использовали соотноше-

ние Селякова – Шеррера без учета уширения рефлекса за счет нарушенной решетки, так как разделить вклад влияния размеров и нарушений не представлялось возможным. Фоторентгенограммы образцов получали в плоскокассетной камере с угловым разрешением со стороны малых углов около 1° (8,8 нм). Во всех измерениях использовали $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение.

Рассмотрим результаты рентгенографических измерений в больших углах дифракции.

Структурные характеристики исследуемых перфорированных полимеров по результатам измерений в ближнем диапазоне дифракционных углов $2\theta=10-30^\circ$ приведены в сводной таблице. Там же для сравнения даны характеристики изотропного образца ПТФЭ.

Исследуемые образцы являются аморфно-кристаллическими. На дифрактограммах присутствуют аморфное гало ($2\theta_{\max}=16,4^\circ$) и слабый кристаллический рефлекс в области $2\theta_{\max}=17,5-17,8^\circ$. Систематического изменения положения аморфного гало при ориентации и омылении образцов не наблюдали. В пределах ошибки измерений положение аморфного гало в сополимере и ПСМ совпадало с положением гало в ПТФЭ.

Положение кристаллического рефлекса в сополимере и ПСМ отличается от положения рефлекса в гомополимере ПТФЭ и сдвинуто относительно последнего в сторону меньших значений углов дифракции, что соответствует большим межплоскостным расстояниям. В работе [5] показано, что элементарная ячейка исследуемого сополимера является гексагональной, как и в ПТФЭ, а наблюдаемый в области $17,5-17,8^\circ$ рефлекс имеет индексы 100. В одноосноориентированных образцах рефлекс 100 располагался на экваторе рентгенограммы (рис. 1, а см. вклейку к стр. 256), что позволило использовать его положение для расчета межмолекулярных расстояний в кристаллической фазе (таблица). Из данных таблицы следует, что сополимер и ПСМ характеризуются при комнатной температуре большими межмолекулярными расстояниями в кристаллической фазе по сравнению с ПТФЭ. Значения межмолекулярных расстояний, характерные для исследуемых образцов при комнатной температуре, наблюдаются в ПТФЭ только при нагревании его до 200° [6]. В работе [5] установлено, что межмолекулярное расстояние в кристаллической фазе сополимера уменьшается при увеличении эквивалентного веса, т. е. при уменьшении количества разветвлений, приближаясь к значению 0,566 нм, характерному для ПТФЭ при комнатной температуре. Совокупность приведенных результатов позволяет предположить, что кристаллическая решетка сополимера и ПСМ является по своей сути кристаллической решеткой ПТФЭ с большими нарушениями упаковки. Омыление практически не влияло на параметры кристаллической решет-

Структурные характеристики перфорированных полимеров

Полимер	λ	$K, \%$	$2\theta_{100}^\circ$	$a, \text{ нм}$	Δ_{100}°	$l_{100}, \text{ нм}$	$l_{002}, \text{ нм}$	$2\theta_a^\circ$	Δ_a°
Исходный сополимер	1	15	17,69	0,579	1,27	7,0	–	16,49	4,24
	4	–	17,58	0,582	1,93	4,6	3,4	16,48	3,73
ПСМ набухшая	1	8	17,71	0,578	1,30	6,9	–	16,15	4,40
	3,5	–	17,54	0,584	1,80	5,0	–	16,38	3,94
ПСМ сухая	1	3	17,76	0,577	1,07	8,4	–	16,31	4,31
	3,5	–	17,58	0,582	1,67	5,4	2,8	16,49	3,72
Величина ошибки (\pm)	–	2	0,11	0,003	0,14	0,6	–	0,10	0,13
ПТФЭ	1	63	18,06	0,567	0,41	21,8	–	16,37	3,31
Величина ошибки (\pm)	–	2	0,02	0,001	0,02	1,0	–	0,08	0,16

Примечание. λ — кратность вытяжки; $\lambda=1$ — изотропный образец; K — рентгеновская степень кристалличности; $2\theta_{100}$ и $2\theta_a$ — угловое положение максимума; Δ_{100} и Δ_a — полуширина кристаллического рефлекса и аморфного гало соответственно. В ориентированных образцах измерения выполнены для экватора дифрактограммы. l_{002} и l_{100} — продольный и поперечный размеры кристаллических областей; a — межмолекулярное расстояние.

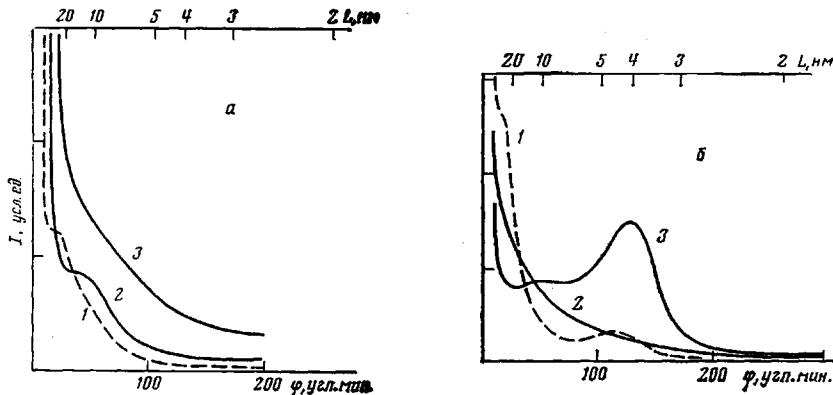


Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для исходного сополимера (а) и ПСМ (б): 1 – изотропный образец, 2 – меридиан, 3 – экватор дифрактограммы ориентированного образца

ки сополимера, а во всех ориентированных образцах наблюдали тенденцию к увеличению межмолекулярных расстояний по сравнению с изотропными образцами (таблица). Существование больших нарушений упаковки в кристаллической решетке исследуемых образцов подтверждается отсутствием рефлексов 110 и 200 гексагональной решетки на рентгенограммах, что подразумевает величину дисперсии межмолекулярных расстояний как минимум 25–30% [7].

В таблице даны продольные l_{002} (в направлении молекулярных цепей) и поперечные l_{100} размеры областей кристаллической фазы, оцененные из полуширины соответствующих рефлексов 002 ($2\theta_{\max}=73,5^\circ$) и 100. Видно, что эти размеры малы. Отметим, что продольный размер l_{002} , несмотря на свою малость, превышает среднее статистическое расстояние между разветвлениями в основной цепи, равное 2,1 нм. Объемные звенья второго компонента не могут входить в кристаллическую решетку ПТФЭ в силу стерических ограничений, поэтому превышение l_{002} над среднестатистическим расстоянием между разветвлениями указывает на существование в изучаемых образцах длинных участков макромолекул, состоящих из звеньев первого компонента – ТФЭ. Наличие в исследуемом сополимере длинных отрезков цепей, построенных из ТФЭ, следует также из данных работы [8], в которой методом ИК-спектроскопии обнаружены конформационные переходы, характерные для макромолекул ПТФЭ.

Звенья второго компонента, вероятно, располагаются на границах кристаллических областей и в аморфной фазе, создавая напряжения, искажающие кристаллическую решетку. Дополнительные напряжения в аморфных областях, возникающие при одноосном растяжении образцов, приводят к дальнейшему искажению решетки.

Таким образом, сополимер и ПСМ представляют собой аморфную матрицу с включениями кристаллических областей (от 3–8% по объему в мемbrane до 15% в сополимере). Ясно, что при таких низких значениях степени кристалличности свойства мембранны как ионообменника будут в основном определяться строением аморфной матрицы.

В этой связи рассмотрим результаты малоугловых рентгенографических измерений.

На рис. 2, а приведены малоугловые дифрактограммы изотропного и ориентированного образцов исходного сополимера. Из рисунка видно, что дифрактограмма сополимера (кривая 1) характеризуется одним малоугловым рефлексом, которому отвечает большой период 22,5 нм. На основании результатов работ [2, 9, 10] и в соответствии с данными таблицы этот рефлекс можно отнести к чередованию аморфных и кристаллических областей в объеме сополимера со средней периодичностью, равной величине большого периода.

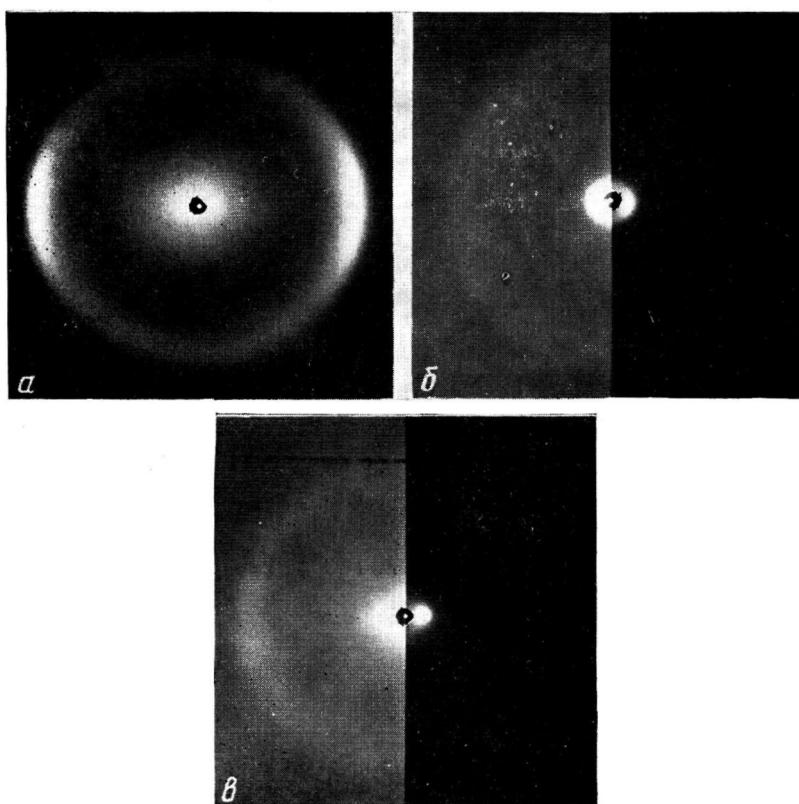


Рис. 4. Фоторентгенограммы ориентированных образцов исходного сополимера (a) и ПСМ (b, c). $\lambda=4$ (a); 1,6 (b) и 3,5 (c). Направление растяжения вертикальное; время экспозиции 2 ч (a, c) и 15 мин (b)

К статье Беляева О. Ф. и др. к стр. 260

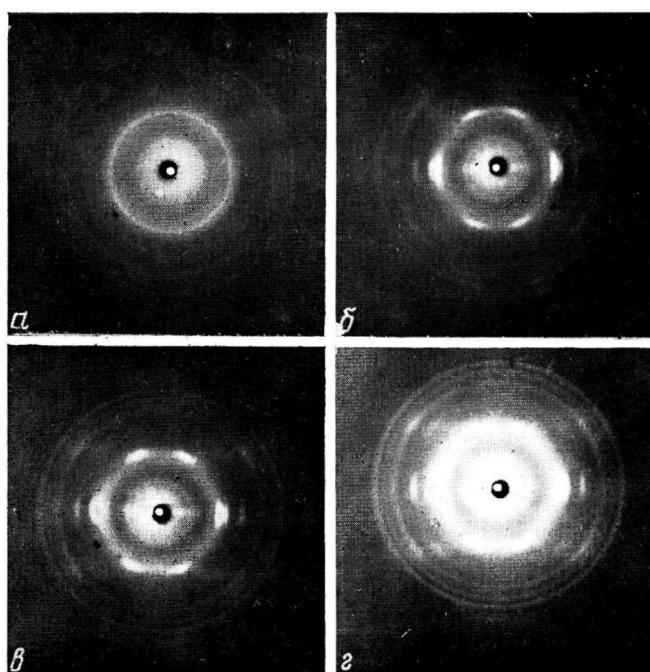


Рис. 5. Рентгенограммы образцов, закристаллизованных при $\alpha=1$ (a), 2 (b), 3 (c) и 4 (c). Направление растяжения вертикально

После одноосного растяжения сополимера на воздухе при комнатной температуре до кратности вытяжки $\lambda=4$ данный рефлекс располагался на меридиане дифрактограммы (рис. 2, а, кривая 2), что является типичным результатом для большинства аморфно-кристаллических полимеров. Величина большого периода в ориентированном сополимере составляла 10 нм.

Дифрактограмма изотропной набухшей в воде ПСМ (рис. 2, б, кривая 1) отличается от дифрактограммы исходного сополимера. Кроме «аморфно-кристаллического» рефлекса с большим периодом $L_1=27,7$ нм, здесь появляется еще один малоугловой рефлекс, которому отвечает большой период $L_2=4,3$ нм. Как показано в работах [2, 9, 10], появление второго малоуглового рефлекса в ПСМ обусловлено рассеянием рентгеновых лучей на кластерах гидратированных ионообменных групп, расположенных в аморфных областях. Интенсивность второго рефлекса и его угловое положение в большой степени зависят от количества воды, поглощенной ПСМ. Например, в воздушно-сухой ПСМ, содержащей 3% воды по весу, $L_2=2,7$ нм, а интенсивность рефлекса почти на порядок меньше по сравнению с набухшей в воде ПСМ, содержащей 20% воды. Сильное контрастирующее действие воды объясняется большой разностью плотностей между водой (1 г/см³) и аморфной матрицей мембранны (1,9 г/см³). Возрастание L_2 при повышении влагосодержания можно связать с увеличением толщины гидратной оболочки, окружающей ионообменные группы, и ростом вследствие этого размеров кластеров или расстояний между ними.

Одноосное растяжение ПСМ на воздухе при комнатной температуре не приводило к высокой ориентации образца. Максимальная кратность вытяжки составляла всего 1,6. При этом аморфно-кристаллический рефлекс ориентировался слабо, а сложной формы кластерный рефлекс располагался на экваторе дифрактограммы, т. е. ориентировался перпендикулярно направлению растяжения (рис. 1, б).

Значительно большей кратности вытяжки ($\lambda=3,5$) удалось достичь быстрым растяжением ПСМ при повышенной температуре. Ориентация первого рефлекса при этом была по-прежнему слабой, а экваториальный кластерный рефлекс, которому соответствовал большой период $L_2=4,1$ нм, имел шаровую форму (рис. 1, в). Отметим, что столь высокая кратность ориентационной вытяжки ПСМ и рентгенограмма ориентированного образца ПСМ с $\lambda=3,5$ получены впервые в данной работе.

В настоящее время для объяснения появления кластерного рефлекса на дифрактограммах ПСМ предложены две структурные модели аморфной области, учитывающие ее микрогетерогенное строение.

Согласно одной модели [11], ионные кластеры глобуллярной формы распределены равномерно в аморфной области ПСМ. При этом малоугловой рефлекс возникает вследствие межчастичной интерференции, а большой период относится к среднему расстоянию между центрами соседних кластеров.

Другая структурная модель [12] связывает появление рефлекса со специфическим строением индивидуального ионного кластера, а большой период в этом случае определяется размером такого кластера.

Указанные модели одинаково хорошо объясняют малоугловую дифрактограмму изотропной ПСМ и ПСМ с невысокими значениями $\lambda \leq 2$ (рис. 1, б). Однако они неспособны объяснить наблюданную шаровую форму рефлекса (рис. 1, в) для больших λ и практически неизменное значение L_2 в изотропной и ориентированной мемbrane (4,3 и 4,1 нм соответственно).

Известно [13], что шаровая форма малоуглового рефлекса соответствует распределению электронной плотности в образце в виде чередующихся слоев, плоскости которых расположены перпендикулярно направлению ориентации рефлекса, т. е. в нашем случае (для экваториального рефлекса) параллельно направлению растяжения. Большая азимутальная протяженность рефлекса показывает (рис. 1, в), что размеры таких слоев должны быть малыми. Попытаемся отыскать структурную модель

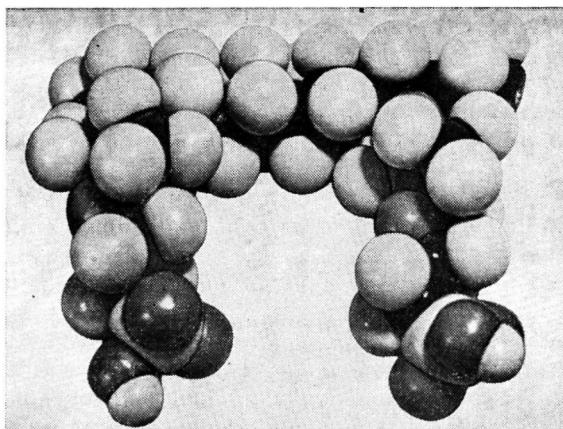


Рис. 3. Молекулярная модель участка макромолекулы ионообменной мембранны с семью атомами углерода основной цепи между разветвлениями. Среднее статистическое число атомов углерода между разветвлениями 16

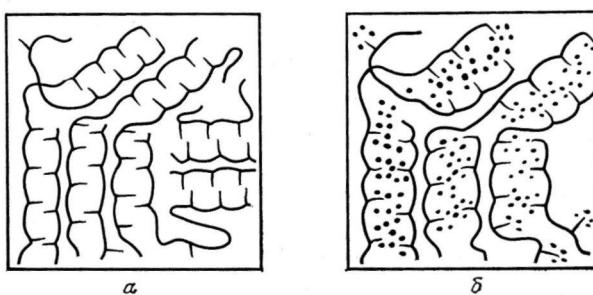


Рис. 4. Модели строения аморфных областей, содержащих кластеры для сухой (а) и набухшей в воде ПСМ (б).

аморфной области ПСМ, удовлетворяющую всем экспериментальным результатам.

Ранее было отмечено, что измеряемая величина кластерного большого периода зависит от количества воды, поглощенной мембраной. В работе [2] показано, что в изотропных мембранах, аналогичных исследуемым в данной работе, величина $L_2=3,0$ нм для сухих мембран в различной катионной форме. Высушивание наших образцов приводило к уменьшению L_2 от 4,3 до 2,7 нм в изотропной ПСМ и от 4,13 до 3,0 нм в ПСМ с $\lambda=3,5$. Эти результаты позволяют предположить, что величина L_2 для сухих мембран определяется химической структурой сополимера, а не условиями обработки.

Из молекулярной модели сополимера (рис. 3) видно, что строение его макромолекул напоминает строение макромолекул гребнеобразных полимеров [14] с той разницей, что последние являются стереорегулярными соединениями в отличие от изучаемого сополимера. По аналогии с гребнеобразными полимерами мы предположили, что ответвления-гребни в сополимере могут взаимно упорядочиваться, образуя периодическую слоевую структуру с большим периодом L_2 (рис. 4, а). Данная модель является структурным аналогом модели двухслойной упаковки боковых ответвлений в гребнеобразных полимерах в твердой фазе [14], для которых основным фактором, определяющим структурное упорядочение, является дисперсионное взаимодействие боковых ответвлений соседних макромолекул между собой. В случае ПСМ помимо дисперсионного существует также сильное диполь-дипольное взаимодействие между ионогенными группами, что может в значительной мере способствовать взаимному упорядочению боковых ответвлений.

Из модели (рис. 4, а) следует, что величина L_2 в сухой мембране определяется строением макромолекул сополимера. Она включает в себя два поперечных размера макромолекулы ПТФЭ и две длины боковых ответвлений. Расчет L_2 в предположении ковалентности всех химических связей и валентных углов в 120° дает величину 3,2 нм; непосредственное измерение на молекулярной модели подтверждает расчет. Результаты оценок удовлетворительно согласуются с экспериментальным значением L_2 . В набухшей мемbrane каждая ионообменная группа окружена гидратной оболочкой из 10–15 молекул воды [2], что приводит к увеличению значения L_2 (рис. 4, б). В рамках этой модели шаровая форма малоуглового кластерного рефлекса в ориентированной ПСМ объясняется слоевым строением системы кластеров, а ориентация рефлекса в экваториальном направлении является простым следствием ориентации основных макромолекул сополимера в направлении растяжения.

В заключение укажем, что ориентированная мембрана с большой кратностью вытяжки была получена омылением исходного изотропного сополимера с последующим одноосным растяжением. Попытка приготовить высокоориентированный образец растяжением сополимера до большой кратности вытяжки и последующим омылением в изометрических условиях оказалась неудачной. Омыленный образец показывал резкое ухудшение ориентации, и его рентгенограмма была похожа на рентгенограмму ПСМ с небольшой кратностью вытяжки (рис. 1, б).

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. Боговцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф. Высокомолек. соед., Б. 1982, т. 24, № 4, с. 262.
4. Щедрин Б. М., Фейгин Л. А. Кристаллография, 1966, т. 11, № 1, с. 159.
5. Starkweather H. W., Jr. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 320.
6. Starkweather H. W., Jr. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 73.
7. Alexander L. E. X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, N. Y.: Wiley Interscience, 1969.
8. Hsu W. Y. Macromolecules, 1983, v. 16, № 5, p. 745.
9. Roche E. J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 1, p. 1.
10. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1309; 1982, v. 15, № 1, p. 136.
11. Marx C. L., Caulfield D. F., Cooper S. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 344.
12. McKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci. C, 1974, v. 45, p. 113.
13. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2652.
14. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидккие кристаллы. М.: Химия, 1980.

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

Поступила в редакцию
25.V.1984

STRUCTURAL CHANGES IN PERFLUORINATED MEMBRANES DURING SAPONIFICATION AND ORIENTATIONAL STRETCHING

Ozerin A. N., Rebrov A. V., Yakunin A. N., Bogovtseva L. P.,
Timashev S. F., Bakeev N. F.

Summary

The structure of initial perfluorinated copolymer and ion exchanger membrane in anisotropic and uniaxially oriented states has been studied by X-ray analysis. Saponification of copolymer is accompanied by formation of clusters of ion-exchanger groups being manifested as maxima in small-angle X-ray patterns. Uniaxial stretching of membranes results in orientation of the «cluster» small-angle reflex in direction being normal to the stretching direction. The model of the structure of amorphous regions of perfluorinated sulfocation-exchanger membranes is proposed.