

УДК 541(64+183.12)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ПРИВИТЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

© 1994 г. Е. В. Березина, С. А. Павлов, Р. Р. Шифрина,
И. В. Васильева, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский институт физико-химических исследований им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Сорбционными и ИК-спектроскопическими методами изучены процессы сорбции воды и гидратации сульфокатионитовых мембран, полученных радиационной прививочной полимеризацией стирола к сополимеру тетрафторэтилена и винилиденфторида. Изучены образцы мембран, находящихся в H^+ - D^+ -формах, а также образцы, нейтрализованные КОН. Для исследованных мембран характерен ряд специфических закономерностей, обусловленных особенностями процесса полимеризации мономеров, сорбированных в полимерных матрицах. Проведено сравнение обнаруженных закономерностей с таковыми для мембран, полученных другими методами, для сульфированного блочного ПС, а также для привитых карбоксильных фторопластовых мембран. Даны вероятные объяснения наблюдаемым эффектам. Предложена интерпретация сложного гидроксильного ИК-поглощения в области 2000 - 4000 cm^{-1} .

Радиационная прививочная полимеризация (РПП) получила широкое распространение для синтеза гидрофильных и ионообменных материалов на основе инертных полимеров, таких, как полиолефины и фторопласти [1]. Накопленный к настоящему времени опыт по применению РПП для указанных целей показал, что этот метод следует рассматривать не только как альтернативный традиционным методам получения ионообменных мембранных материалов, но в большей степени как метод, позволяющий формировать мембранны с целым комплексом специфических свойств, обусловленных особенностями самого процесса полимеризации мономеров, сорбированных в полимерных матрицах [1 - 4]. Одним из основных факторов, влияющих на мембранные свойства радиационно-привитых материалов, является их гетерогенный характер как на макро-, так и на микроуровнях. Макрогетерогенность привитых мембран связана с неоднородностью распределения привитых цепей по сечению образца, в то время как гетерогенность на микроровне, по-видимому, обусловлена тенденцией привитых цепей к образованию собственной микрофазы. Роль макрогетерогенности в формировании мембранных свойств обсуждена нами ранее [1], однако влияние особенностей привитой микрофазы до настоящего времени специально не изучали.

Одним из наиболее общих факторов, определяющих транспортные, электрические и в определенной степени механические свойства мембран, является состояние в них воды, что обуславливает неослабевающий интерес исследователей

к процессам гидратации и сорбции воды ионообменными материалами [5]. Цель настоящей работы – выяснение особенностей процесса гидратации привитых мембран, вносимых использованным методом синтеза. Обнаруженные закономерности по мере возможности сопоставлены с таковыми для материалов, полученных иными способами, и в первую очередь с мембранами типа Нафлон, свойства которых достаточно подробно освещены в литературе, а также с изученными нами ранее привитыми мембранами, содержащими полимерные цепи с карбоксильными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные мембранны были получены радиационной прививкой ПС к сополимеру тетрафторэтилена и винилиденфторида с его последующим сульфированием. Использовали сополимер, содержащий, согласно данным элементного анализа, 30 мас. % тетрафторэтиленовых и 70 мас. % винилиденфторидных звеньев. Прививку стирола проводили в режиме пострадиационного эффекта как из газовой фазы, так и из раствора мономера. Предварительное облучение проводили на ^{60}Co -изотопной установке К-300000 НИФХИ им. Л. Я. Карпова при комнатной температуре дозой 5 Мрад при мощности 4.7 Мрад/ч. Непривитой гомополимер удаляли экстракцией бензолом. Полученные привитые образцы вакуумировали до постоянной массы с прогреванием при 50°C. Концентрацию привитого ПС определяли по привесу исходной пленки. Сульфирова-

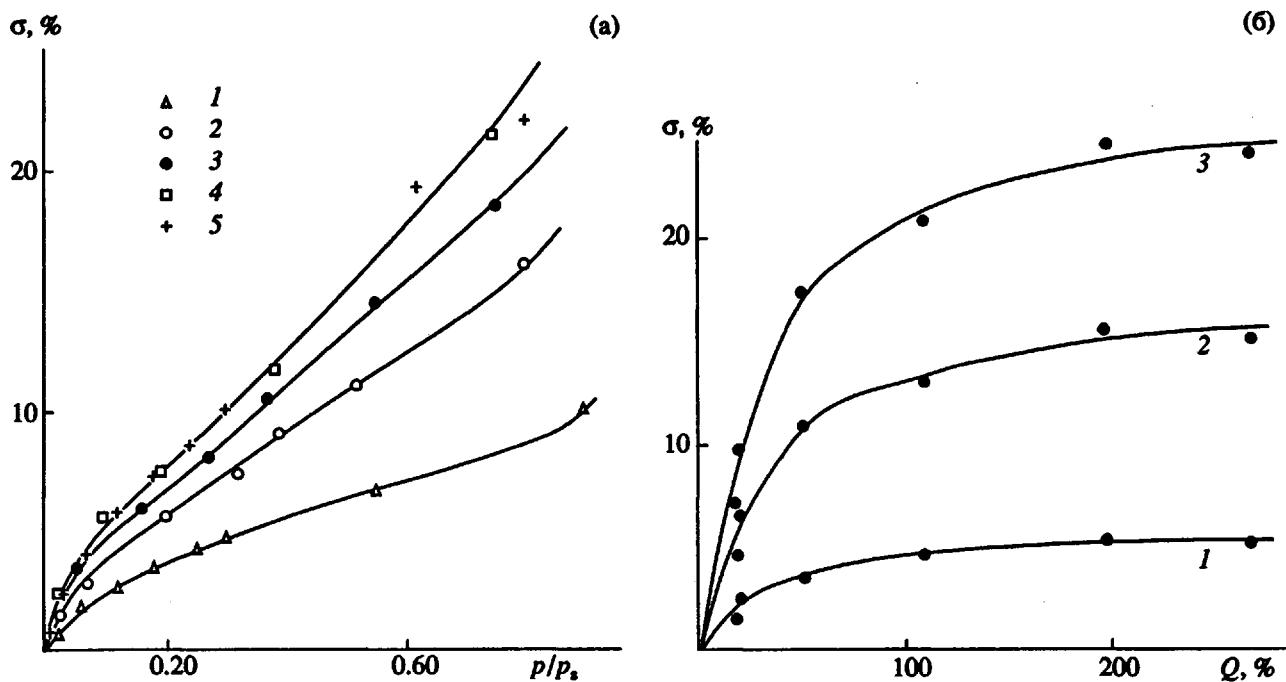


Рис. 1. Зависимости количества сорбированной воды для модифицированных пленок в H^+ -форме от относительной влажности (а) и от степени прививки (б). а: $Q = 20$ (1), 50 (2), 108 (3), 197 (4) и 268% (5); б: $p/p_s = 0.1$ (1); 0.5 (2) и 0.9 (3).

ние проводили в концентрированной серной кислоте при температурах до $100^\circ C$ в течение нескольких часов.

Сорбцию паров воды изучали методами вакуумной гравиметрии при $30^\circ C$ на кварцевых спиральных весах типа весов Мак-Бена, а также методами ИК-спектроскопии. Спектры записывали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 580) в специальной вакуумной кювете [6], предусматривающей возможность предварительного прогревания образца в вакууме до температуры $100^\circ C$ и последующего напуска паров воды. Давление паров воды в объеме ИК-кюветы, а также весов Мак-Бена измеряли вакуумметром ВГД-1М, а также датчиком давления механотронного типа БМДХ4С.

Перевод мембран в D^+ -форму проводили путем многократного повторения цикла обработка парами D_2O -вакуумирование. Полноту замещения H^+ на D^+ в сульфогруппах контролировали по ИК-спектрам полос валентных колебаний $O-D$ -связей ($2600 - 2400 \text{ см}^{-1}$). Для практического количественного дейтерирования образца достаточно трех-, четырехкратного повторения указанного цикла.

Перевод мембран из H^+ - в K^+ -форму проводили путем нейтрализации образцов 0.1 N раствором KOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изотермы сорбции паров воды в мембранах, содержащих различное количество сульфированного привитого ПС (H^+ -форма), приведены на рис. 1а. Видно, что изотермы имеют S-образный характер, свойственный изотермам сорбции полярных низкомолекулярных агентов в гидрофильных полимерах, содержащих ионогенные функциональные группы [7]. Так, в частности, изотермы аналогичного вида характерны для сорбции воды мембранными типа Нафилон [8]. Интересно отметить, что характер сорбции на рассматриваемых мембранах существенно отличается от изученных нами ранее [2, 3] карбоксильных привитых мембран, где изотермы имеют вогнутый относительно оси абсцисс характер. С увеличением концентрации Q привитого сульфированного ПС в исходной полимерной матрице сорбция воды на мембранных в H^+ -форме возрастает, однако при значениях $Q = 80\%$ эта зависимость ослабляется, и, начиная с $Q = 200\%$, сорбция практически перестает зависеть от Q (рис. 1б). Для сравнения следует отметить, что и в случае карбоксильных привитых мембран с увеличением содержания привитой фазы сорбция воды на мембранных в H^+ -форме также возрастает, однако, в отличие от сульфостирольных привитых мембран, достижение предельного значения сорбции происходит при существенно меньших концентрациях привитых цепей ($Q = 60 - 80\%$). Наблюдаемый эффект указывает на значитель-

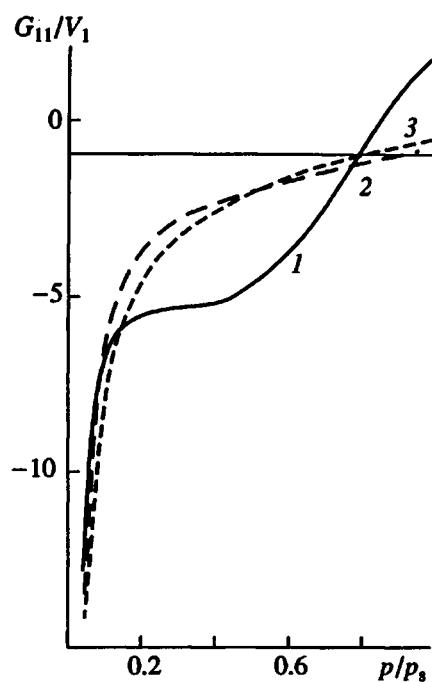


Рис. 2. Зависимость величины интеграла кластерообразования G_{11}/V_1 для модифицированных пленок в H^+ -форме от относительной влажности. $Q = 20$ (1), 50 (2) и 108% (3).

ное изменение локальных конформаций привитых цепей по мере возрастания их концентрации в полимерной матрице, что приводит к падению доступности центров сорбции молекул воды.

Более высокую доступность сульфогрупп, как центров сорбции воды при сопоставимых концентрациях привитой фазы следует, по-видимому, связать с определенными различиями в конформационном состоянии привитых цепей ПАК и сульфированного ПС в матрице использованного сополимера, причем цепи сульфированного ПС находятся в более развернутом состоянии по сравнению с ПАК. Здесь мы не будем подробно останавливаться на обсуждении факторов, определяющих глобулярное состояние привитых цепей. Отметим лишь, что накопление привитого полимера в матрице приводит к повышению плотности упаковки глобул и их агрегатов. Кроме того, важную роль здесь играют способность к ассоциации и характер водородных мостиков между функциональными группами привитой фазы. На конформационное состояние привитых цепей также могут оказывать влияние наличие сорбированной воды и введение в привитые цепи объемных катионов.

Согласно существующим представлениям, весьма полезную информацию о состоянии низкомолекулярного сорбата в полимерной матрице несет функция кластерообразования G_{11}/V_1 ,

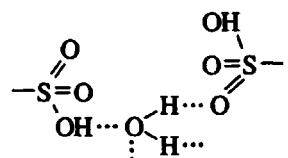
которая может быть получена непосредственно из экспериментальной изотермы сорбции

$$G_{11}/V_1 = -(1 - \Phi_1) \left[\frac{\partial(a_1/\Phi_1)}{\partial a_1} \right]_{p, T},$$

где V_1 — парциальный молярный объем воды, Φ_1 — объемная доля сорбата, a_1 — активность пара сорбата.

Рассчитанные из изотерм сорбции функции кластерообразования приведены на рис. 2. Они показывают, что при $p/p_s < 0.9$ сорбция воды проходит без образования ассоциатов. Однако при высокой активности пара ($p/p_s > 0.9$) значения функции кластерообразования ($G_{11}/V_1 > -1$) указывают на тенденцию молекул воды к кластерообразованию. Эти данные позволяют сделать вывод, что сорбция воды в области высокой активности пара, скорее всего, обусловлена именно образованием кластеров.

ИК-спектры сульфогрупп в вакуумно-осущенных мембранных приведены на рис. 3а. В области валентных колебаний гидроксидов наблюдается поглощение сложной формы с максимумом при 3200 см^{-1} и длинноволновым плечом при 3000 см^{-1} . В мемbrane, находящейся в H^+ -форме, наблюдение этого плеча затруднено наложением на него полос валентных колебаний связей C-H исходной матрицы и привитых цепей ПС (2800 - 3100 см^{-1}), поэтому было проведено графическое вычитание мешающих полос, результат которого представлен на рис. 3б. Следует отметить, что более удобно наблюдать эту полосу в дейтерированных образцах (D^+ -форма), где не происходит указанного наложения полос. Спектры D^+ -формы мембранны приведены на рис. 4а. Обсудим эти спектры подробнее. По существующим представлениям полосы при 3220 и 3050 см^{-1} приписываются структуре, в которой молекула воды удерживается тремя или четырьмя водородными связями [9], причем эти полосы относятся к валентным колебаниям групп OH в водородных мостиках двух типов, возникающих, когда молекула воды четырежды координирована



В частности, аналогичные полосы для воздушно-осущенных мембран типа Нафцион наблюдали в ряде работ [10 - 13]. Однако мы полагаем, что поглощение вблизи 3200 см^{-1} характеризует димеры сульфогрупп, а не взаимодействие сульфогрупп с сильно связанный водой, так как эта полоса сохраняется в спектре и после вакуумирования образцов в течение нескольких часов при достаточно интенсивном прогревании (до 100 - 120°C). Поглощения, характеризующего колебания

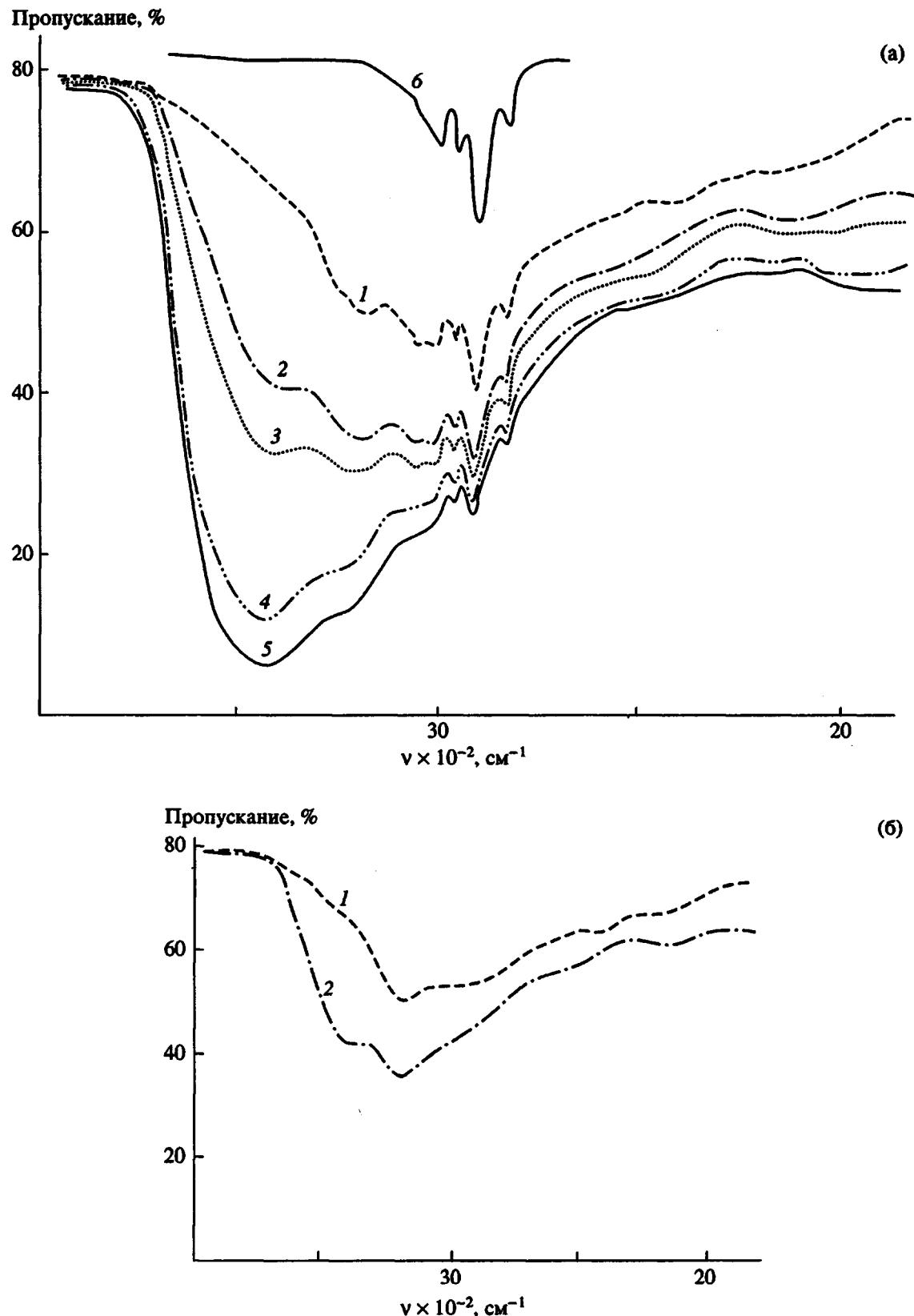


Рис. 3. ИК-спектры в области $2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (а) и графическая разность ИК-спектров валентных колебаний связи ОН в сульфогруппах и связи С-Н (б). Мембрана содержит 43% привитого ПС в H^+ -форме. 1 – вакуумированная мембрана с прогреванием при 100°C ; концентрация сорбированной воды $c = 5.4$ (2); 9.9 (3); 14.4 (4) и 18.6% (5). 6 – ИК-спектр поглощения валентных колебаний связи С-Н.

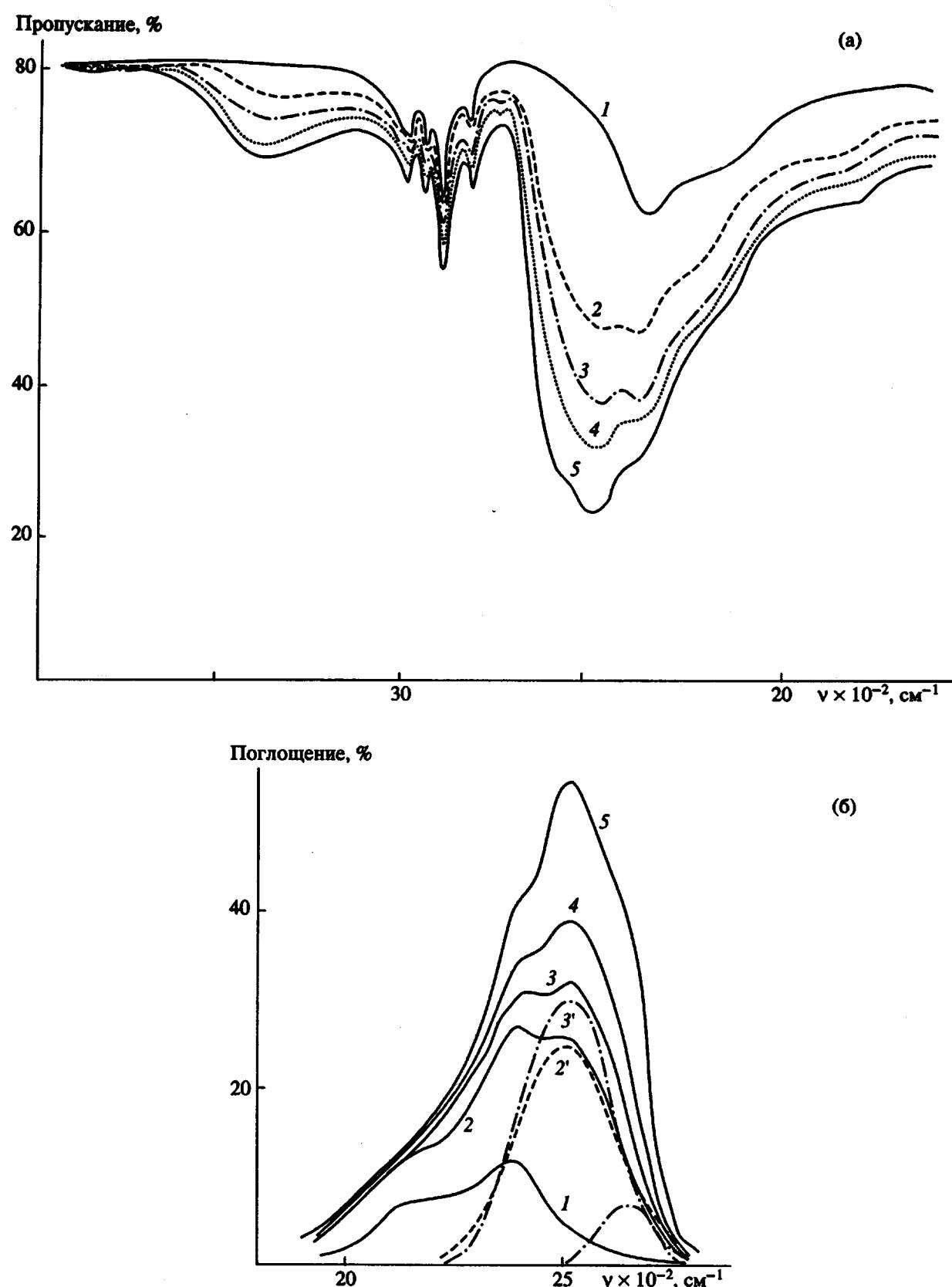


Рис. 4. ИК-спектры поглощения в области 2000 - 4000 (а) и 2000 - 3000 см^{-1} (б) мембранны, содержащей 43% привитого ПС в D_4 -форме при различной относительной влажности. 1 – вакуумированная мембрана с прогреванием при 100°C ; 2 - 5 – мембранны при $p/p_s = 0.3$ (2); 0.5 (3); 0.8 (4) и 1.0 (5); 2', 3' – графическая разность ИК-спектров поглощения 2 и 1 (2'), 3 и 1 (3').

"свободных" (неассоциированных) групп OH, не обнаружено ни в спектрах полученных нами привитых сульфостирольных мембран, ни в спектрах сульфированного блочного ПС, в отличие от мембран типа Нафлон, для которых в литературе имеются данные о существовании таких групп [12]. Сравнение спектров различных мембран в диапазоне волновых чисел от 3250 до 2950 см⁻¹ позволило сделать вывод о том, что ассоциатов в нашем случае заметно больше, чем в Нафлоне, и примерно столько же, сколько в сульфированном блочном ПС.

Обращает на себя внимание асимметрия указанной полосы (длинноволновое плечо при 3000 см⁻¹ для образцов в H⁺-форме и при 2200 см⁻¹ для образцов в D⁺-форме). В качестве причины возникновения сложной формы поглощения в спектрах сухих сульфокационитовых мембран в литературе [9, 10, 12, 13] часто указывают возможность существования димеров, различающихся прочностью водородных связей. Пользуясь известными корреляциями между величиной смещения валентных колебаний групп OH и энタルпией образования водородной связи OH···O [14, 15], можно в первом приближении оценить разницу в предполагаемых величинах энталпии, которая составляет около 30 кДж/моль. Если принять во внимание, что полоса 3200 см⁻¹ уже обусловлена гидроксилами, связанными H-связью с приблизительно такой же энергией, то можно предположить существование в системе H-связей указанного типа с энталпией порядка 60 кДж/моль, что, по-видимому, является недостаточно физически обоснованным. Можно полагать, что сложная форма поглощения сульфогрупп в рассматриваемых мембранах имеет иную природу.

Сорбция воды на вакуумно-осушенном образце приводит к появлению полосы 3430 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями сорбированной воды. Важно отметить, что по мере увеличения сорбции воды и соответственно возрастания интенсивности этой полосы спектр исходного (сухого) образца практически не изменяется. Это обстоятельство наглядно иллюстрируется разностными спектрами, полученными вычитанием исходного спектра из спектра гидратированного образца (рис. 4б). Такое поведение может возникать в двух случаях: во-первых, если сульфогруппы не являются центрами сорбции, и, во-вторых, если связь сорбированных молекул воды с сульфогруппами не изменяет характера спектроскопического проявления процесса димеризации сульфогрупп. Первый случай по-видимому, маловероятен. Наиболее вероятной причиной эффекта является вторая точка зрения, заключающаяся в том, что внедрение в димер сульфогрупп в качестве мостики молекул сорбированной воды не вносит существенных изменений в энергетические и спектральные проявления про-

цесса димеризации. Аналогичный эффект был обнаружен ранее при изучении процессов сорбции воды карбоксильными привитыми мембранами [3], а также в некоторых других системах [16].

Таким образом, можно предположить, что сложный характер гидроксильного поглощения в данном случае не связан с наличием молекул сорбированной воды. Совокупность спектроскопических данных (и в том числе данных по дейтерированным и нейтрализованным образцам) позволяет нам предположить, что, как и в случае изученных ранее привитых карбоксильных мембран, сложный характер интересующего нас поглощения обусловлен, скорее всего, не физическими особенностями взаимодействий, а чисто спектроскопическим эффектом внутримолекулярного резонанса (так называемым резонансом Ферми). Сильное длинноволновое смещение и уширение колебаний гидроксилов сульфогрупп по сравнению с их невозмущенным состоянием в процессе димеризации сульфогрупп приводят к возникновению благоприятных условий для внутримолекулярного резонанса между уровнями, образованными основным тоном валентного колебания рассматриваемых OH-групп и составным тоном, который является комбинацией деформационных колебаний этих групп и обертона валентных колебаний связи S-O [4].

Изменение положения максимумов полос и их интенсивности в ИК-спектрах образцов мембран с различным содержанием воды позволило оценить состояние воды в фазе привитой сульфостирольной мембранны, характеризующееся одновременным присутствием групп OH с ослабленной водородной связью (3615 см⁻¹) и связанных по типу вода–вода (3430 см⁻¹) и вода–сульфогруппы (3200 см⁻¹). Полоса, соответствующая валентным колебаниям групп OH (3400 см⁻¹), связанных по типу вода–вода, в наших мембранных сдвигнута в коротковолновую область по сравнению с положением соответствующих колебаний в объемной воде (3420 см⁻¹). По-видимому, в привитых сульфостирольных мембранных сила водородного связывания молекул H₂O друг с другом меньше, чем в объемной воде. Поглощение, обусловленное валентными колебаниями гидроксилов, связанных по типу вода–сульфогруппа (3200 см⁻¹), в изучаемых нами мембранных смещено в длинноволновую область по сравнению с соответствующей полосой в гидратированных мембранных типа Нафлон (3220 см⁻¹). Это свидетельствует о том, что сила водородного связывания молекул воды с сульфогруппами в гидратированных привитых мембранных больше. При переводе мембранны в K⁺-форму происходит смещение максимума поглощения группы OH в коротковолновую область ($\nu_{OH} = 3450$ см⁻¹ для мембранны в K⁺-форме и $\nu_{OH} = 3430$ см⁻¹ для мембранны в H⁺-форме). По-видимому, водородная связь молекул воды, сор-

бированных на нейтрализованных мембранах, ослабляется.

При рассмотрении изменения положения полос поглощения сульфогрупп после перевода мембран в катионную форму можно получить некоторую информацию о связывании анионов с катионами. Положение симметричного колебания $-SO_3^-$ -иона при 1034 см^{-1} в наших мембранах не меняется при нейтрализации мембран K^+ -ионом. То же самое происходит и в мембранах типа Нафлон ($\nu_{-SO_3^-} = 1050 \text{ см}^{-1}$). Очевидно, катионы связываются асимметрично с сульфогруппой. Для полистиролсульфокислотных мембран при нейтрализации происходит существенный сдвиг этой полосы [9].

Таким образом, проведенное исследование позволило выяснить ряд особенностей процесса гидратации мембран, полученных методом РПП. Так, тенденция привитых цепей к образованию микрофазы со строением, близким к глобулярному, приводит к более высокой степени исходной ассоциации α сульфогрупп, чем в мембранах Нафлон, полученных путем гидролиза перфторированных сополимеров. По параметру α синтезированные мембранны ближе к сульфированному блочному ПС.

Накопление привитой фазы оказывается на доступности сульфогрупп, так как оно, по-видимому, приводит к повышению плотности упаковки привитых цепей. Этот эффект был обнаружен и для карбоксилированных мембран и, следовательно, характерен для материалов, получаемых именно методом РПП. Процесс сульфирования нарушает исходную структуру, возникающую в ходе прививки, что отражается на более слабой зависимости доступности центров сорбции от Q по сравнению с радиационно-привитыми карбоксильными мембранными.

Сравнение полученных мембран с существующими показало, что они характеризуются несколько отличным комплексом свойств, что следует учитывать в конкретных применениях. Ионогенные и газоразделительные свойства мембран коррелируют с гидрофильными свойст-

вами, поэтому результаты, полученные методом ИК-спектроскопии и сорбционными методами, могут быть использованы для установления механизмов транспорта через модифицированные фторопластовые мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1365.
2. Рагольская Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
3. Рагольская Е.А., Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 5. С. 1168.
4. Рагольская Е.А., Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. координац. совещ. по спектроскопии полимеров. Минск, 1989.
5. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
6. Павлов С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1993.
7. Чальх А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 214.
8. Escoubes M., Pineri M. // Struct. and Prop. Ionomers: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Villard de Lans, 1986. Р. 341.
9. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
10. Heitner-Wirgin C. // Polymer. 1979. V. 20. № 3. P. 371.
11. Ostrovska J., Narebska A. // Colloid and Polymer Sci. 1983. V. 261. № 2. P. 93.
12. Ostrovska J., Narebska A. // Colloid and Polymer Sci. 1984. V. 262. № 4. P. 305.
13. Rieke P.C., Vanderburgh N.E. // J. Membr. Sci. 1987. V. 32. № 3. P. 313.
14. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. М.: Наука, 1981. С. 112.
15. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
16. Калниньш К.К., Красовский А.Н., Беленький Б.Г., Андреева Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2304.

Hydration of Grafted Fluoroplastic Sulfocationic Membranes

E. V. Berezina, S. A. Pavlov, R. R. Shifrina,
I. V. Vasil'eva, and E. N. Teleshov

Karpov Institute of Physicochemical Studies, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Sorption of water by and hydration of sulfocationic membranes prepared by radiation grafting of styrene to poly(tetrafluoroethylene-co-vinylidene fluoride) were studied. Membranes in H⁺- and D⁺-forms and the membranes neutralized with KOH were examined. A number of specific features inherent to these membranes were discovered; these were related to the specific features observed in the polymerization of monomers sorbed in polymer matrices. The discovered regularities were compared to the patterns reported for membranes prepared by other methods (e.g., sulfonated polystyrene and fluoroplastic membranes carboxylated by grafting). The effects observed were explained. Interpretation of the complex IR absorption at 2000 - 4000 cm⁻¹, which is associated with the hydroxy groups, is suggested.