

УДК 541.64:543.422.27

СОСТОЯНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ В ПРИВИТЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ¹

© 1995 г. Е. В. Березина, О. Н. Викторова, С. А. Павлов, Э. Н. Телешов

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

Поступила в редакцию 20.09.94 г.

ЭПР-исследования ионов Cu^{2+} и VO^{2+} , внедренных в мембранны в качестве спиновых зондов, позволили установить, что в мембранных, полученных методом радиационной прививочной полимеризации, степень фазового разделения в ~1.5 - 2 раза больше по сравнению с перфторироваными сульфокатионитовыми мембранными типа "Нафион". Это, по-видимому, обусловлено тенденцией привитых цепей к образованию собственной микрофазы. В радиационно-привитых, как сульфо-, так и карбоксилодержащих мембранных вне зависимости от влагосодержания сохраняется структура аквакомплекса ванадила. При постепенной дегидратации мембранны сила взаимодействия аквакомплекса ванадила с сульфогруппами увеличивается, что приводит к слабоанизотропному движению этого комплекса в осущеной мембранны. Определены времена корреляции движения иона ванадила при варьировании влагосодержания в широком диапазоне значений.

Радиационная прививочная полимеризация получила широкое распространение для синтеза гидрофильных и ионообменных материалов на основе инертных полимеров, таких, как полиолефины и фторопласти [1]. Этот метод позволяет синтезировать мембранны с комплексом специфических свойств, обусловленных особенностями самого процесса полимеризации мономеров, сорбированных в полимерных матрицах [1, 2].

Одним из таких отличительных факторов, влияющих на мембранные свойства радиационно-привитых материалов, является их гетерогенный характер на макро- и микроуровнях. Роль неоднородного распределения привитых цепей по сечению образца в формировании мембранных свойств и влияние особенностей привитой микрофазы обсуждалась ранее [1 - 3]. Однако микроструктура и степень разделения гидрофобной и гидрофильной фаз остаются неизученными.

Свойства гидрофильных мембранны (транспортные, разделительные, электрические и другие) определяются как структурой и химическим составом мембранны, так и состоянием и подвижностью молекул воды и катионов в фазе мембранны. В последние годы метод ЭПР применяли для изучения структурных и динамических характеристик комплексов переходных металлов и органических радикалов, внедренных в перфторированные сульфокатионитовые мембранны типа "Нафион" в качестве спиновых зондов [4]. Однако количество работ, посвященных изучению со-

стояния и подвижности парамагнитных ионов в иономерных матрицах в зависимости от степени гидратации, невелико [5, 6].

Цель настоящей работы – ЭПР-исследование состояния парамагнитных ионов и их подвижности в зависимости от величины равновесной сорбции воды в мембранных, а также изучение степени фазового разделения в синтезированных нами мембранных, полученных методом пострадиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты и стирола с последующим его сульфированием к пленкам сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (**СПЛ-42**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный сополимер СПЛ-42, согласно данным элементного анализа, содержал 30 мас. % тетрафторэтиленовых и 70 мас. % винилиденфторидных звеньев. Методики получения пленок и проведение пострадиационной прививочной полимеризации были аналогичны использованным ранее [2, 3].

Мембранны (содержание ПС во фторопластовой матрице 48%, статическая обменная емкость (**СОЕ**), 3.27 мг-экв/г; 23% ПАК, **СОЕ** = 3.20 мг-экв/г) выдерживали в течение 1 суток в водных растворах сульфата ванадила, а также сульфата меди соответствующей концентрации с тем, чтобы получить образцы мембранны с содержанием катиона (*m*, 1/100 $\text{SO}_3^-(\text{COOH})$) 1, 5, 10 или 50.

Давление паров воды в объеме капилляров, используемых для ЭПР-исследований, измеряли

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08444а)

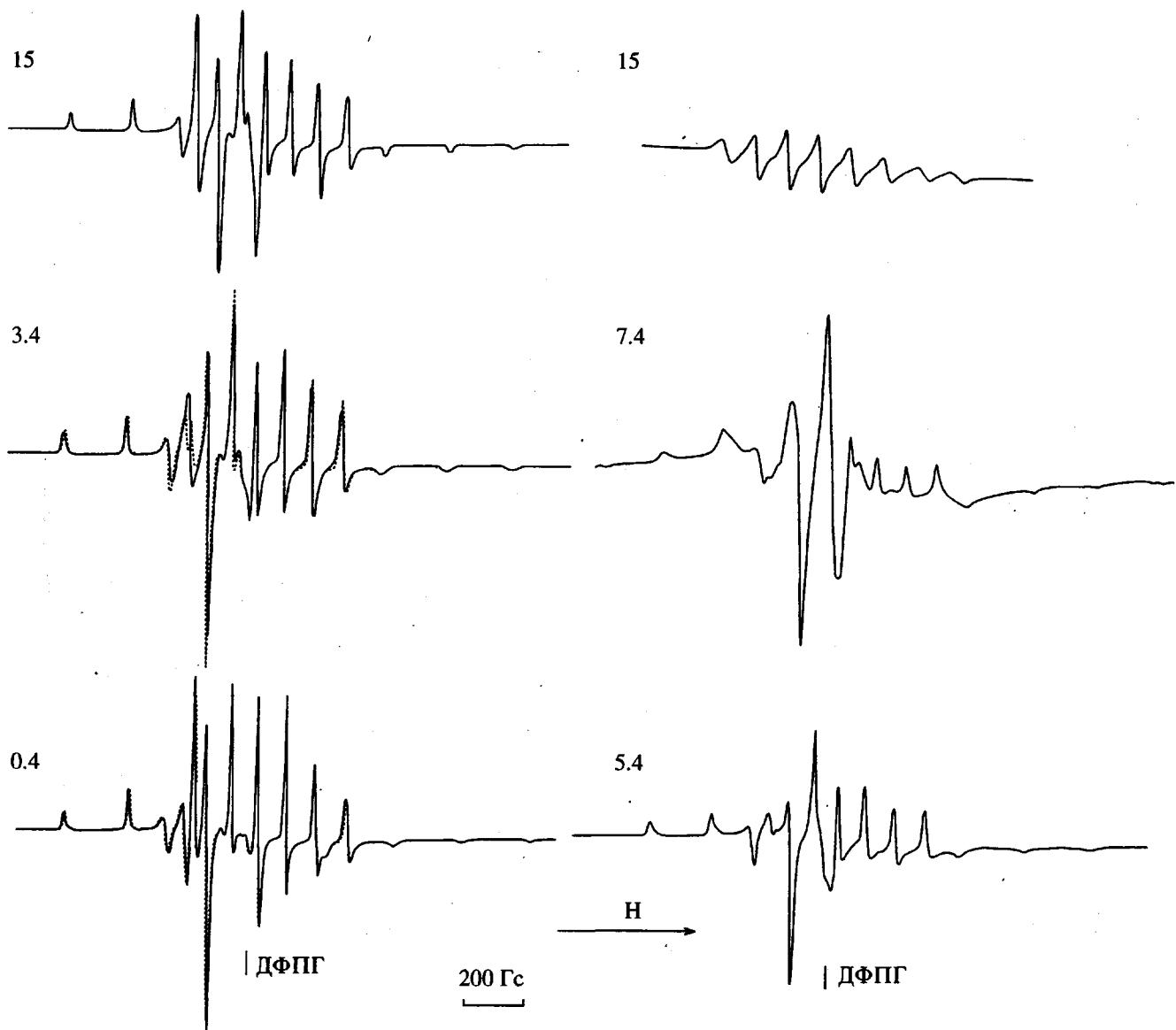


Рис. 1. ЭПР-спектры иона VO^{2+} в сульфостирольных радиационно-привитых мембранах (H^+ -форма, СОЕ 3.27 мг-экв/г, $m = 1 \text{ VO}^{2+}/100 - \text{SO}_3^-$) при разных степенях гидратации мембран: слева – при 77 К (сплошная линия) и 295 К (штриховая); справа – при 295 К. Цифры у кривых – значения степени гидратации.

вакууметром ВГД-1М. Количество молекул воды, сорбированных полимерными матрицами из паровой фазы, определяли по изотермам сорбции, полученным методом вакуумной гравиметрии на кварцевых спиральных весах Мак-Бена [2, 3].

Спектры ЭПР записывали на спектрометре ER200D фирмы "Bruker" и "Рубин" (для образца с влагосодержанием 15 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$, 300 К) в X-диапазоне частот (9.6 ГГц). Мощность СВЧ-излучения выбирали, исходя из требования отсутствия насыщения и уширения сигнала ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании концентрационной зависимости уширения спектров ЭПР VO^{2+} -иона было обнаружено, что диполь-дипольное взаимодействие заметно уширяет спектр при $m > 1$, что согласуется с соответствующими данными для мембран "Нафион" [6, 7]. Подобный результат был получен при исследовании концентрационной зависимости уширения спектров Cu^{2+} . Используя методики, предложенные в работе [8], оценили, что локальная концентрация ионов Cu^{2+} в радиационно-привитых мембранах почти на порядок больше средней концентрации по образцу, что

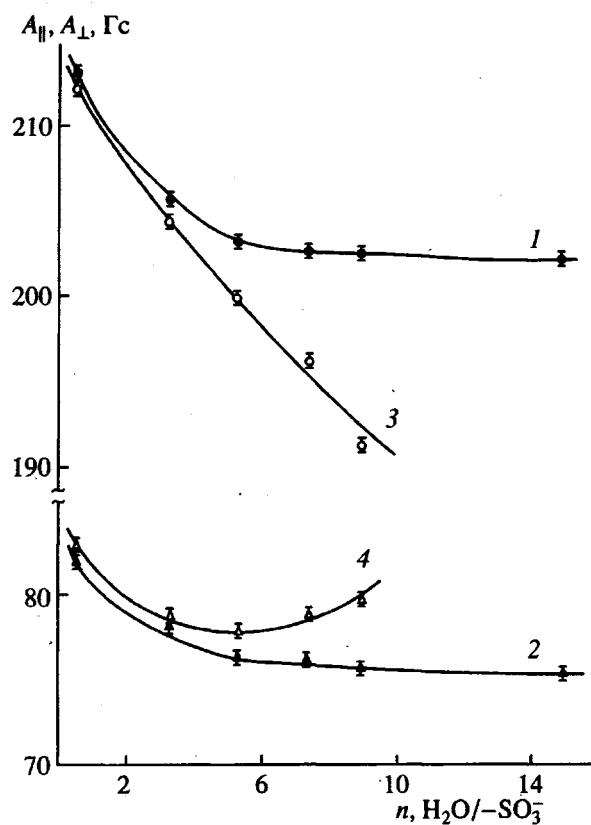


Рис. 2. Зависимости констант сверхтонкого взаимодействия A_{\parallel} (1, 3) и A_{\perp} (2, 4) от степени гидратации мембран n при 77 (1, 2) и 295 К (3, 4).

свидетельствует о большей степени фазового разделения в изучаемых мембранах по сравнению с "Нафионом" (для которых это отличие не превышало четырех). Данный факт, по-видимому, обусловлен тенденцией привитых цепей в рассматриваемых мембранах к образованию собственной микрофазы.

Чтобы избежать эффектов диполь-дипольного уширения, в настоящей работе анализировали ЭПР-спектры иона ванадила в привитых фторопластовых сульфостирольных, а также карбоксилированных мембранах с $m = 1$.

С целью прогнозирования селективных и транспортных свойств изучаемых мембран исследовали состояние иона ванадила в фазе мембранны в зависимости от величины равновесной сорбции воды (n – количество молекул H_2O , приходящихся на одну сульфогруппу). На основе сопоставления спектральных параметров VO^{2+} для максимально гидратированных в парах воды мембран при 77 К с параметрами для аквакомплекса VO^{2+} [9] заключили, что ванадил в гидратированных мембранах (как сульфостирольных, так и карбоксилированных) находится в акваформе, как и в "Нафион" [6].

Были определены параметры твердотельных спектров (77 К) иона VO^{2+} в сульфостирольных мембранах при их постепенной дегидратации. Типичные ЭПР-спектры VO^{2+} в мембранах с различным влагосодержанием приведены на рис. 1. Следует отметить, что для ионообменных мембран подобные систематические исследования ранее практически не проводили. В литературе [5, 6] имеются лишь отдельные сведения, касающиеся изменения спектральных параметров парамагнитных зондов по мере изменения влагосодержания иономеров. Полученные нами зависимости констант сверхтонкого взаимодействия A_{\parallel} и A_{\perp} от степени гидратации мембран представлены на рис. 2. Видно, что при постепенном уменьшении влагосодержания A_{\parallel} и A_{\perp} монотонно увеличиваются (рис. 2, кривые 1, 2). Как известно, изменение величины константы сверхтонкого взаимодействия характеризует либо изменение структуры комплекса иона, либо изменение энергии взаимодействия парамагнитного центра со средой (с адсорбционными центрами). В работе [5] для ванадила в сульфосодержащих катионобменниках при дегидратации также наблюдали аналогичную тенденцию изменения констант сверхтонкого взаимодействия.

Сильное увеличение A_{\parallel} и A_{\perp} для вакуумно-осущенных с прогревом образцов авторы цитируемой работы связывают с разрушением акваоболочки иона ванадила; при этом, как полагают, сульфогруппа замещает аксиально расположенную в аквакомплексе молекулу воды. Однако наши результаты (то, что суперпозиции сигналов от разных центров ни при одном из исследованных значений влагосодержания не наблюдается, а константы сверхтонкого взаимодействия при постепенной дегидратации изменяются монотонно (рис. 1)) позволяют сделать вывод, что структура комплекса при изменении влагосодержания не меняется. Следовательно, можно предположить, что меняется эффективность взаимодействия аквакомплекса ванадила со средой, а именно, с SO_3^- -группой. Очевидно, сила взаимодействия увеличивается при постепенной дегидратации вследствие уменьшения расстояния между ионом ванадила и SO_3^- -группой. В противном случае пришлось бы предположить, что три точки на рис. 2 для $n = 0.4, 3.4, 5.4$ соответствуют трем различным комплексам ванадила, отличным от аквакомплекса этого иона. Кроме того, известно [10], что константы сверхтонкого взаимодействия большинства комплексов VO^{2+} -иона имеют значения, промежуточные между величинами констант для $\text{VO}(\text{CN})_5^{3-}$ ($A_{\parallel} = 149.8$ Гс, $A_{\perp} = 50.9$ Гс) и $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ($A_{\parallel} = 202.1$ Гс, $A_{\perp} = 76.5$ Гс).

Была также исследована подвижность иона ванадила в зависимости от влагосодержания при комнатной температуре. Для оценки времен корреляции вращательного движения τ иона ванадила в максимально гидратированных в парах воды мембранах ($n = 15$) использовали формулу для ширины линии теории Кивельсона [11, 6], а для мембран с промежуточным влагосодержанием ($n = 9.0; 7.4; 5.4$) – эмпирическую формулу, полученную в работе [12]. Для образцов с малым влагосодержанием ($n = 3.4$ и $n = 0.4 \pm 0.1$) τ было определено на основе использования аналитической теории спектров ЭПР в области медленной вращательной диффузии [13].

На рис. 3 приведены полученные значения времени корреляции вращательного движения иона VO^{2+} в зависимости от n . Видно, что τ постепенно увеличивается с повышением влагосодержания в мемbrane.

Для осущененного образца ($n = 0.4$) значение τ , полученное из расщеплений перпендикулярных компонент ($\tau_{\parallel} = 1.2 \times 10^{-7}$ с/рад), оказалось в ~4 раза меньше полученного из параллельных компонент ($\tau_{\perp} = 4.3 \times 10^{-7}$ с/рад) (рис. 3). Таким образом, можно предположить, что в сухой мемbrane происходит медленная анизотропная диффузия аквакомплекса иона ванадила. Это, вероятно, обусловлено тем, что вследствие координации $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ с SO_3^- -группой по оси z , совпадающей с направлением связи $\text{V}=\text{O}$, вращение вокруг осей, перпендикулярных связи $\text{V}=\text{O}$, затруднено, и комплекс быстрее вращается вокруг оси z (связь $\text{V}=\text{O}$) с временем корреляции τ_{\parallel} . Однако необходимо установить наличие анизотропной диффузии, тем более слабоанизотропной ($\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} \sim 4$) [14], трудно, поскольку экспериментальная ошибка в измерении расщеплений компонент сравнима с самим изменением величины, что и отражено на рис. 3. Для спектра образца с $n = 3.4$ значения τ , оцененные из параллельных и перпендикулярных компонент, совпали в пределах ошибки измерения (1.26×10^{-7} и 1.0×10^{-7} с/рад). Вероятно, координация с SO_3^- -группой ослабляется настолько (но все же сохраняется, поскольку $A_{\parallel}(300 \text{ K})$ и $A_{\perp}(300 \text{ K})$ больше, чем $A_{\parallel\perp}(77 \text{ K})$ для максимально гидратированного образца), что вращение становится практически изотропным. Значение τ для образца с $n = 15$ оказалось равным 1.0×10^{-10} с/рад, что несколько больше, чем τ для иона в водном растворе $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ ($\tau = 4.8 \times 10^{-11}$ с/рад) [6]. Этот результат аналогичен данным для мембран “Национ” [6].

Полученные результаты могут быть использованы как для установления механизмов ионного транспорта, так и для прогнозирования других

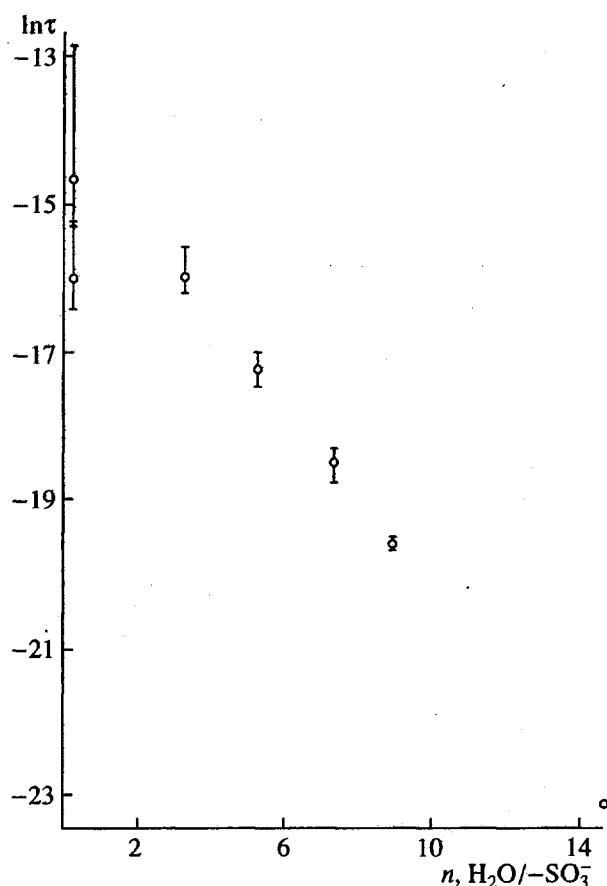


Рис. 3. Зависимость времени корреляции вращательного движения τ (с/рад) иона VO^{2+} в сульфостирольных радиационно-привитых мембранах от их степени гидратации. $T = 295 \text{ K}$.

(электрических, газоразделительных) свойств синтезированных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1365.
- Рагольская Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
- Березина Е.В., Павлов С.А., Шифрина Р.Р., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1172.
- Martini G. // Colloids Surf. 1990. V. 45. P. 83.
- Vishnevskaja G.P., Saphin R.S., Molotshnikov L.S., Lipunov I.N., Kazantsev E.I. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
- Barklie R.C., Girard O., Braddell O. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 5. P. 1371.
- Martini G., Ottaviani M.F., Pedocchi L., Ristori S. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 1743.
- Vasquez R., Avalos J., Volino F., Pineri M., Galland D. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 1093.

9. Albanese N.F., Chasteen N.P. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 8. P. 910.
10. Chasteen N.D. // Biological Magnetic Resonance / Ed. by Berlimer L.J., Renben J. New York: Plenum Press, 1981. V. 3. P. 53.
11. Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
12. Bruno G.V., Harrington I.K., Eastman M.P. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 11. P. 1111.
13. Штейншнейдер Н.Я., Чиханов С.А., Яковлева Т. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 516.
14. Анциферова Л.И., Любашевская Е.В. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 758.

State and Mobility of Paramagnetic Ions in Grafted Fluoroplastic Ion-Exchange Membranes

E. V. Berezina, O. N. Victorova, S. A. Pavlov, and E. N. Teleshov

*Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract – ESR studies using Cu²⁺ and VO²⁺ ions as spin probes in membranes synthesized by radiation-induced graft polymerization revealed that, in these membranes, the extent of phase separation is ~1.5 - 2 times greater than in perfluorinated sulfocationic Nafion membranes. This feature is apparently related to the tendency of the grafted chains to form a separate microphase. In radiation-grafted membranes (both with sulfo or carboxyl functionalities), the structure of the hydrated vanadyl complex is retained regardless of the water regain of the membrane. During gradual dehydration of the membranes, the interaction of the hydrated vanadyl complex with sulfo groups increases, resulting in the weakly anisotropic mobility of this complex in the dehydrated membrane. Correlation times for the motion of vanadyl ion were estimated at various water regains of the membranes.