

УДК 541.64:543.422.25

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН НА ИХ СТРУКТУРУ ПО ДАННЫМ МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫХ МЕТОДОВ

© 1997 г. С. А. Чижанов, В. В. Валуев, А. В. Воробьев

Государственный научный центр Российской Федерации

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

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 11.07.96 г.

Принята в печать 16.12.96 г.

Методами ЭПР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследовано влияние условий гидролиза перфторированного сульфонилфторидного сополимера на формирование его субмикроструктуры. Установлено, что гидролиз исходного сополимера в морфолине при 2°C приводит к образованию разветвленной канальной структуры мембран с равномерным расположением ионогенных групп в транспортном канале, по которому осуществляется трансмембранный перенос ионов и нейтральных молекул. Повышение температуры гидролиза ведет к увеличению размеров самих каналов, но при этом возрастает количество участков, исключенных из общей системы транспортных каналов.

Обычно гидролиз перфторированных сульфонилфторидных сополимеров при получении сульфокационитовых мембран проводят в 6N NaOH при 98°C в течение 6 ч [1]. Другой стандартной химической модификацией сульфонилфторидного сополимера является аминирование путем обработки безводными алифатическими аминами – этилендиамином, диэтилентриамином и т.д. [2]. Перспективным с точки зрения улучшения транспортных и селективных свойств мембран по отношению к переносу ионов и нейтральных молекул является процесс низкотемпературного гидролиза в морфолине [3].

Наряду с химическими превращениями функциональных групп в перфторированных сульфонилфторидных мембранах в процессе гидролиза или аминирования формируется специфическая надмолекулярная структура с разветвленной системой “ионных” каналов, через которые происходит массоперенос. При изменении условий гидролиза, например, при использовании различных гидролизующих агентов, варьировании температуры, проведении дополнительной обработки в растворителях появляется возможность целенаправленного влияния на формирование субмикроструктуры полимерных пленок, влияющей на их проницаемость и селективность. Так, согласно работе [4], гидролиз мембран в 6N KOH : MeOH (1 : 1) приводит к увеличению выхода по току по сравнению с мембранами, гидролизованными в 6N KOH.

Особенности формирующейся в процессе гидролиза субмикроструктуры перфторированных

сульфокационитовых мембран могут быть установлены различными физико-химическими методами. В настоящей работе в качестве таких методов использовали ЭПР и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные в настоящей работе мембранны представляли собой пленки толщиной 140 мкм из сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфонилфторидоктена-1 с эквивалентной массой 1290 производства ОНПО “Пластполимер” (Санкт-Петербург). Исходные пленки гидролизовали в морфолине (тетрагидро-1,4-оксазине) квалификации ч. с содержанием воды до 5 мас. % при различных температурах: 2°C в течение 480 ч, 22°C – 48 ч, 150°C – 1.5 ч. Гидролизованные пленки отмывали водой от морфолина и переводили в H⁺-форму в 1N растворе HCl в течение 4 ч. Затем вновь отмывали в воде. Наряду с указанными образцами готовили мембранны, отличающиеся тем, что после перевода в H⁺-форму их дополнительно обрабатывали в воде при 150°C в течение 1.5 ч. Также исследовали образцы мембран, полученных гидролизом пленок сульфонилфторидного сополимера в растворе этилендиамин–вода (1 : 1 по объему) при 150°C в течение 1.5 ч.

Для ЭПР-исследований мембранны переводили в Cu²⁺-форму из водного раствора CuSO₄. Максимальное количество ионов Cu²⁺, которое способна сорбировать мембрана, определяется ее обменной

Таблица 1. Величина влагоемкости (максимального влагосодержания) перфторированных сульфокатионитовых мембран, приготовленных различными способами

Температура гидролиза, °C	Значения n , $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3^-]$	
	гидролиз в морфолине	дополнительная обработка в воде при 150°C
2	8.2	15.4
22	9.3	28.2
150	12.5	33.8

емкостью Q и не может превышать величины $Q/2$. При максимальной концентрации ионов меди в мемbrane между ионами Cu^{2+} проявляются сильные дипольные и обменные взаимодействия, что затрудняет интерпретацию спектров ЭПР. Оптимальная концентрация x подбиралась из условия сохранения достаточного отношения сигнал–шум при измерении и отсутствия концентрационных эффектов; при этом она составила величину $x = (0.01–0.1)Q$. Для удаления необменно сорбированного электролита образцы мембран отмывали водой.

Влагосодержание n образцов определяли гравиметрическим методом, и его величина составляла 7 ± 2 молекул воды на сульфогруппу для мембран, гидролизованных в морфолине и переведенных в Cu^{2+} -ионную форму, и величину 11 ± 2 для мембран, прошедших дополнительную обработку в воде при 150°C, а также для мембран, гидролизованных в смеси этилендиамин–вода. После соответствующих обработок мембранны были переведены также в Cu^{2+} -ионную форму.

Спектры ЭПР записывали на ЭПР-спектрометре ER-420 "Bruker" (ФРГ) в X -диапазоне частоты (9.4 ГГц) при комнатной температуре и при 77 К. Мольную долю димеров Cu^{2+} в мемbrane определяли из относительной интенсивности линий разрешенного и запрещенного переходов в спектре ЭПР, как описано в работе [5].

Коэффициенты самодиффузии воды в мембранах в H^+ -форме при максимальном влагосодер-

жании измеряли на лабораторном ЯМР-спектрометре с импульсным градиентом магнитного поля по методике, описанной в монографии [6], в диапазоне 0–80°C. Значения влагосодержания в таких мембранных, полученные независимо гравиметрическим методом, приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При низких концентрациях Cu^{2+} в мембранных ($x = 0.01–0.1)Q$ во всех исследованных образцах при 77 К наблюдается спектр ЭПР (рис. 1), хорошо описываемый аксиально-симметричным спин-гаммилтонианом с параметрами

$$g_{||} = 2.4123 \pm 0.0007, A_{||} = 124.3 \pm 0.5 \text{ Гс}$$

$$g_{\perp} = 2.0851 \pm 0.0010$$

$$g_0 = (g_{||} + 2g_{\perp})/3 = 2.1942$$

типичными для гексааквакомплекса Cu^{2+} $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [7].

Величины полуширины на полувысоте линии сверхтонкой параллельной компоненты с проекцией ядерного спина $m_J = 3/2$ спектра ЭПР в образцах с низкой концентрацией Cu^{2+} $x = 0.01Q$ ($\Delta H_{3/2}$) приведены в табл. 2. При таких низких концентрациях Cu^{2+} в мемbrane уширение линии ЭПР, обусловленное дипольными взаимодействиями, отсутствует [8]. Анализ формы линии спектров всех образцов при 77 К показывает, что она является гауссовой. Это позволяет считать, что форма линии связана с неоднородным уширением за счет разброса параметров g и A [9], который в свою очередь обусловлен искажением симметрии координационного октаэдра иона Cu^{2+} .

Как видно из табл. 2, значения $\Delta H_{3/2}$ для мембранных, гидролизованной при 2°C в морфолине, отличаются от остальных. Принимая во внимание одинаковые условия эксперимента (концентрация Cu^{2+} , влагосодержание мембранных), меньшую ширину линии в спектре этого образца можно объяснить тем, что ион Cu^{2+} в мемbrane, гидролизованной при 2°C, находится в более однородном окружении по сравнению с мембранными, полученными в других условиях. Дополнительная обработка в

Таблица 2. Величина параметра $\Delta H_{3/2}$ для мембранных, приготовленных различным образом (с низкой концентрацией Cu^{2+} ($x = 0.01Q$))

Температура гидролиза, °C	$\Delta H_{3/2} (\pm 0.5)$, Гс		
	гидролиз в морфолине	гидролиз в морфолине с дополнительной обработкой в воде при 150°C	гидролиз в смеси этилендиамин–вода
2	15.5	17.2	–
22	17.1	17.1	–
150	17.0	17.2	17.5

воде при 150°C приводит к увеличению ширины линии до величины, наблюдаемой для мембран, гидролизованных при 22 и 150°C, для которых ширина линии в пределах ошибки одинакова и не зависит от дополнительной высокотемпературной обработки в воде.

Спектры ЭПР при максимальной концентрации Cu^{2+} ($x = Q/2$), записанные при 77 К, имеют вид, представленный на рис. 2. Ширина линии отдельных сверхтонких компонент в спектрах ЭПР увеличивается, и "параллельная" составляющая линии сверхтонкой структуры становится плохо разрешенной. Сравнение спектров, представленных на рис. 1 и 2, позволяет отнести последние к сильно уширенным спектрам аквакомплексов Cu^{2+} . Одновременно в половинном поле (~1600 Гц) наблюдается линия, соответствующая запрещенному переходу с изменением электронного спина $\Delta m_s = 2$ (рис. 3). Подобный спектр наблюдали в работах [10, 11] и объяснили его тем, что часть противоионов Cu^{2+} находится в виде димеров.

Результаты измерений малой доли ионов Cu^{2+} , существующих в исследуемых мембранах в виде димеров $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ (x_d), представлены в табл. 3. Количество димеров в мембранах, гидролизованных в морфолине при 2°C, в ~1.5 раза выше ($\sim 60 \pm 8\%$), чем в мембранных, гидролизованных в морфолине при 20 и 150°C и в этилендиамине с водой при 150°C ($\sim 40 \pm 8\%$). Последующая температурная обработка в воде при 150°C сохраняет это отличие.

Для объяснения экспериментальных данных использовали представления о надмолекулярной структуре аморфной части перфторированной сульфокатионитовой мембраны, развитые в монографии [12].

Для формирования транспортного канала предпочтительна такая ситуация, когда возможно перекрывание гидратных оболочек смежных сульфогрупп с гидратированными противоионами. Часть ионогенных групп и гидратированные противоионы могут ассоциироваться с сульфогруппами и противоионами соседних полимерных цепей с образованием отдельных не связанных друг с другом ассоциатов. Такие ассоциаты при низком влагосодержании, вероятно, могут обладать низкой проницаемостью для проходящих через мембрану частиц (ионов, молекул воды), формируя "участки разрыва" в общей системе ионных каналов в мемbrane. В зависимости от условий гидролиза и дополнительной обработки в различных растворителях меняется соотношение между количеством ионогенных групп, входящих в транспортные каналы и в отдельные ассоциаты.

Согласно данным, полученным методом ЭПР, наибольшее количество димеров $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ (табл. 3) наблюдается для мембран, гидролизованных при

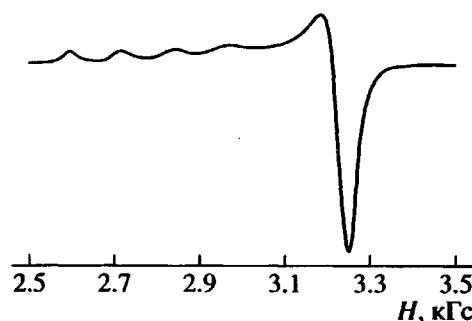


Рис. 1. Спектр ЭПР аквакомплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, наблюдаемый при низких концентрациях Cu^{2+} ($x = 0.01\text{--}0.1$) в перфторированных сульфокатионитовых мембранах при температуре 77 К.

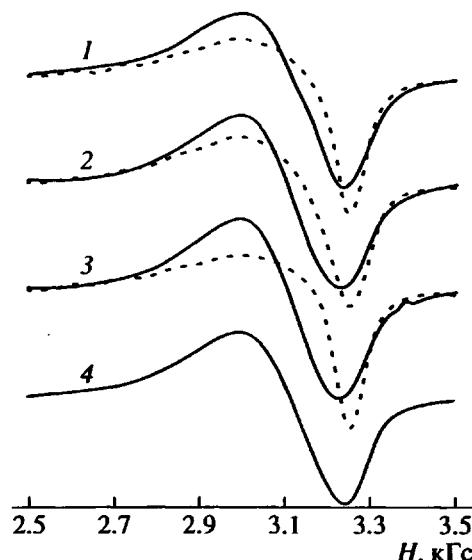


Рис. 2. Спектры ЭПР при 77 К в мембранах при максимальной концентрации Cu^{2+} , гидролизованных в морфолине при 2 (1), 22 (2), 150°C (3) и смеси этилендиамин-вода при 150°C (4) (штриховые линии – мембранны, дополнительно обработанные в воде при 150°C).

2°C. Согласно представлениям о строении димеров $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ в перфторированных сульфокатионитовых мембранных типа Nafion [11], ионы Cu^{2+} вовлекают в структуру димера сульфогруппы, принадлежащие соседним полимерным цепям. Таким образом, наличие димеров в транспортных каналах свидетельствует о более равномерном расположении сульфогрупп. Следовательно, большее количество образующихся димеров указывает на более развитую канальную структуру в мембране и меньшее количество участков, выключенных из общей системы транспортных каналов. Более однородное окружение иона Cu^{2+} в мембране, гидролизованной при 2°C, приводит к более развитой структуре каналов.

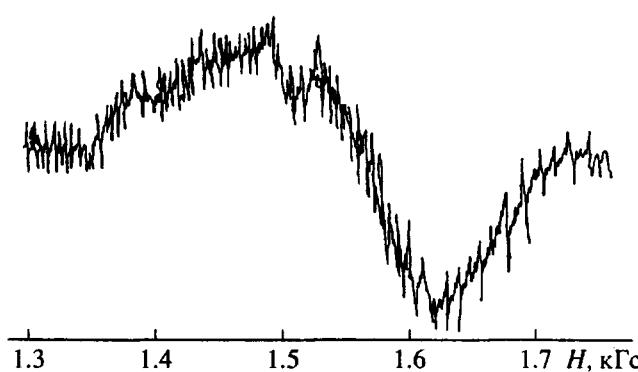


Рис. 3. Спектр ЭПР, наблюдаемый в половинном поле в мембранах с максимальной концентрацией Cu^{2+} .

Измерения коэффициентов самодиффузии воды в H^+ -форме мембран при максимальном влагодержании методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля позволили дополнить данные о строении мембран, полученные с помощью ЭПР. В мембранах, гидролизованных в морфолине при 2, 22 и 150°C, а также и в прошедших затем дополнительную обработку в воде (150°C), наблюдается двухэкспоненциальный спад намагниченности образца в зависимости от квадрата амплитуды импульса градиента магнитного поля. Это соответствует тому, что молекулы воды в образцах распределены по двум группам, каждой из

которых соответствует свой коэффициент самодиффузии (D_{s1} для более быстрых молекул воды и D_{s2} для более медленных). Статистические доли "быстрых" и "медленных" молекул воды составляют 0.95 ± 0.02 и 0.05 ± 0.02 соответственно. Величины D_{s1} и D_{s2} , измеренные при комнатной температуре, приведены в табл. 4.

Зависимость коэффициента самодиффузии D_s от температуры измерения T в большинстве сред, в частности в перфторированных мембранных [12], можно представить в виде аррениусовой $D_s = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Из зависимости D_s от температуры измерения (0–80°C) мы получили величины предэкспоненциального фактора D_0 и энергии активации ΔE для "быстрых" и "медленных" молекул воды (D_{01} , ΔE_1 и D_{02} , ΔE_2 соответственно), которые также приведены в табл. 4.

Необходимо отметить, что двухэкспоненциальная зависимость спада намагниченности образцов от квадрата амплитуды импульса градиента магнитного поля наблюдается только для мембран, гидролизованных в морфолине, и отсутствует в мембранах, гидролизованных в смеси этилендиамин–вода при 150°C. Кроме того в мембранах, которые были переведены в Cu^{2+} -форму, а затем обратно в H^+ -форму, или в мембранах, прошедших цикл кондиционирования в 1N NaOH, наблюдается одноэкспоненциальная зависимость спада намагниченности образцов от квадрата амплитуды импульса градиента магнитного поля. В то же время в мембранах, переведенных в Na^+ -форму из

Таблица 3. Мольная доля ионов Cu^{2+} , существующих в виде димеров в различным образом приготовленных перфторированных сульфокатионитовых мембранах

Температура гидролиза, °C	Значения $x_d \pm 0.08$		
	гидролиз в морфолине	гидролиз в морфолине с дополнительной обработкой в воде при 150°C	гидролиз в смеси этилендиамин–вода
2	0.60	0.63	—
22	0.36	0.42	—
150	0.44	0.38	0.42

Таблица 4. Коэффициенты самодиффузии D_s , измеренные при температуре 22°C, предэкспоненциальный множитель D_0 , энергия активации ΔE в зависимости от условий приготовления образца

Гидролиз	D_{s1} , $\text{м}^2/\text{с}$	D_{s2} , $\text{м}^2/\text{с}$	D_{01} , $\text{м}^2/\text{с}$	D_{02} , $\text{м}^2/\text{с}$	ΔE	
					ΔE_1 Дж/моль	ΔE_2 Дж/моль
При 2°C	1.3×10^{-10}	8.0×10^{-12}	1.5×10^{-6}	8.3×10^{-6}	23.5	35.6
При 22°C	2.0×10^{-10}	2.5×10^{-11}	2.3×10^{-6}	2.1×10^{-7}	23.9	23.0
При 150°C	6.0×10^{-10}	1.5×10^{-10}	1.9×10^{-6}	8.0×10^{-9}	20.5	10.1
При 2°C + дополнительная обработка в воде при 150°C	4.2×10^{-10}	4.4×10^{-11}	4.9×10^{-7}	2.4×10^{-7}	18.0	21.8
При 22°C + дополнительная обработка в воде при 150°C	9.2×10^{-10}	1.15×10^{-10}	7.3×10^{-7}	9.5×10^{-8}	16.8	16.8
При 150°C + дополнительная обработка в воде при 150°C	1.4×10^{-9}	4.15×10^{-10}	1.0×10^{-6}	4.4×10^{-8}	17.2	12.1

1М водного раствора NaCl, а затем переведенных опять в H⁺-форму, соответствующая зависимость остается двухэкспоненциальной. Доля молекул воды, обладающих меньшим по величине коэффициентом самодиффузии D_{s2} , во всех образцах, в которых он присутствует, составляет ~5% и не зависит от условий приготовления образцов.

Сопоставление приведенных данных позволяет предположить, что наличие меньшего по величине коэффициента самодиффузии воды связано с остающимися в качестве противоионов в труднодоступных областях мембран молекулами морфолина, которые легко удаляются с ионами Cu²⁺, или при создании щелочной среды, и просто отсутствуют в мембранах, гидролизованных в смеси этилендиамин–вода. Тем самым оставшиеся в качестве противоионов молекулы морфолина как бы “помечают” участки в мемbrane, обдененные сульфогруппами. Наличие таких участков, очевидно, обусловлено структурой исходного сополимера. Отсюда и одинаковая доля молекул с меньшим по величине коэффициентом самодиффузии D_{s2} в мембранах, гидролизованных при различных температурах в морфолине.

Как известно [12], увеличение D_0 при пониженном влагосодержании, которое и имеет место в обдененных сульфогруппами областях мембран, связывается с большим разветвлением канальной структуры в мембранах. Из полученных данных (табл. 4) видно, что наиболее развитая канальная структура должна быть в мемbrane, гидролизованной при 2°C, что полностью согласуется с данными ЭПР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Боговцева Л.П., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М., Дрейман Н.А., Базов В.П., Тимашев С.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 262.
- Гладких С.Н., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф., Базов В.П., Тимофеев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 409.
- Воробьев А.В., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф., Дрейман Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 508.
- Васильева Е.М., Невежина Т.Б., Дуничев Ю.Ф., Афонина И.И., Дрейман Н.А. Ионообменные фторполимерные мембранны, применяемые в процессах хлорщелочного электролиза. Сер. “Производство и применение полимеризационных пластмасс.” М.: НИИГЭХим. 1983. С. 16.
- Чижанов С.А., Волков В.И., Воробьев А.В., Валуев В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1483.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
- Lewis W.B., Alei M., Morgan L.O. // J. Chem. Phys. 1968. V. 44. № 6. P. 2409.
- Schlick S., Alonso-Amigo M.G. // Faraday Trans. I. 1987. V. 83. № 12. P. 3575.
- Froncisz W., Hyde J.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 7. P. 3123.
- Alonso-Amigo M.G., Schlick S. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1986. V. 27. № 4. P. 337.
- Schlick S., Alonso-Amigo M.G., Eaton S.S. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 23. P. 7906.
- Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.

EPR and NMR Study of the Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure of Perfluorinated Sulfocationite Membranes

S. A. Chizhanov, V. V. Valuev, and A. V. Vorob'ev

State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

The effect of hydrolysis conditions on the submicrostructure formation in perfluorinated sulfonyl fluoride copolymer was studied by EPR and pulsed magnetic field gradient NMR techniques. It was established that hydrolysis of the initial copolymer in morpholine at 2°C leads to the formation of a branched channel membrane structure with uniformly distributed ionogenic groups in the transport channel for the transmembrane transfer of ions and neutral molecules. An increase in the hydrolysis temperature leads to a growth in the channel size at the expense of increasing number of regions excluded from the general transport channel system.