

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН¹

© 2005 г. А. В. Кривандин*, А. Б. Соловьева**, О. В. Шаталова*,
Н. Н. Глаголев**, В. Е. Беляев**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.09.2004 г.
Принята в печать 11.04.2005 г.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проведено сравнительное исследование влияния воды, этанола, хлороформа, четыреххлористого углерода, диоксана, этилацетата и смесей этанола с хлороформом на структуру перфорированных сульфокационитовых мембран МФ-4СК. Показано, что замена исходного растворителя в мемbrane – воды на этанол приводит к сильному разупорядочению наноструктуры мембран, а хлороформ, четыреххлористый углерод, диоксан и этилацетат вызывают значительное уменьшение ширины ионных каналов. Использование смесей этанола с хлороформом определенного состава позволяет сохранить в мембранах МФ-4СК структуру, близкую к их структуре в воде.

ВВЕДЕНИЕ

Перфорированные сульфокационитовые мембранны (ПСМ) представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего боковые сульфогруппы [1]. Помимо традиционного использования в электрохимических технологиях ПСМ начинают применять в качестве матриц при иммобилизации металлокомплексных катализаторов для реакций, протекающих в водных и органических средах [2, 3]. Это позволяет разрабатывать процессы, совмещающие каталитическое превращение с разделением конечных продуктов и реакционной смеси [2]. Необходимо учитывать, что вид растворителя может влиять на структуру и физические свойства мембран и, следовательно, на иммобилизацию металлокомплексов и эффективность каталитических превращений с их участием.

Для исследования структуры ПСМ широко применяют методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов [3–18]. Кривые малоуглового рассеяния для набухших в

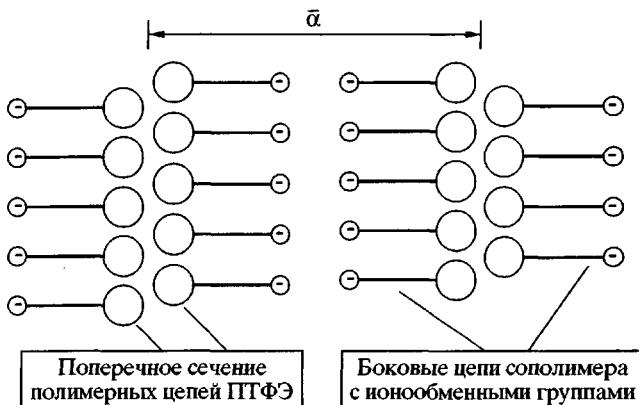
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 2280).

E-mail: krivandin@sky.chph.ras.ru (Кривандин Алексей Владимирович).

воде ПСМ (обычно используемых в таком состоянии) содержат два рефлекса – дифракционных максимума. Первый слабый рефлекс соответствует брэгговскому расстоянию $D = \lambda/(2\sin\theta) \approx 20$ нм (λ – длина волны рентгеновского излучения, 2θ – угол рассеяния). Как и в случае других аморфно-кристаллических полимеров, этот рефлекс, по-видимому, обусловлен рассеянием на чередующихся кристаллических и аморфных участках в ПСМ. Его низкая интенсивность согласуется с низкой степенью кристалличности мембран. Так, для ПСМ, исследованных в настоящей работе, и других ПСМ с аналогичным эквивалентным весом степень кристалличности, по данным рентгеновской дифракции, составляет 8–12% [3, 6, 8].

Второй рефлекс ($D \approx 5$ нм) значительно более сильный. Его возникновение связано с существованием в ПСМ ионообменных групп, которые, как считается, образуют кластеры [4–6]. Этот рефлекс часто называют кластерным. Он характеризует важные особенности наноструктуры ПСМ. Единой точки зрения на характер наноструктурной организации ПСМ до сих пор нет. Было предложено несколько различных моделей наноструктуры ПСМ [4, 6–10, 13–20]. Весьма правдоподобными представляются слоевые модели строения ПСМ [8, 19, 20], которые хорошо

соответствуют экспериментальным данным. Согласно слоевой модели [8], гидрофобные полимерные цепи ПТФЭ уложены в виде бислоев, которые разделены слоями жидкости (воды или другого растворителя), и боковые цепи сополимера с ионообменными группами обращены в сторону слоев жидкости.



Таким образом, кластеры ионообменных групп и ионные каналы между ними также представляют собой слои. Для такой слоевой структуры кластерный рефлекс возникает за счет одномерной паракристаллической упорядоченности в направлении, перпендикулярном плоскости полимерных бислоев. Соответствующее этому рефлексу брэгговское расстояние дает приблизительно среднее расстояние между центрами соседних полимерных бислоев в указанном направлении.

В данной работе проведено измерение рентгеновского малоуглового рассеяния в области кластерного рефлекса для ПСМ в нескольких распространенных органических растворителях и показано, чтоnanoструктура ПСМ сильно зависит от вида растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перфторированные сульфокатионитовые мембранны МФ-4СК толщиной 120 мкм и обменной емкостью 0.87 мг-экв/г (эквивалентный вес 1150 г/экв), полученные экструзионным способом ("Пластполимер", Санкт-Петербург). Мембранны хранили набухшими в дистиллированной воде (исходное состояние). Для изучения структуры мембранны в других растворителях их кипятили в течение 30 мин в этаноле (для удаления из них воды) и затем помещали в исследуемый растворитель не менее чем за сутки до начала измерения малоуглового рентгеновско-

го рассеяния. Мембранны сушили на воздухе в комнатных условиях в течение суток, контролируя при этом их вес гравиметрически (мембранны достигали постоянной массы через ~2 ч). Степень набухания мембранны в растворителях K_w определяли по разности их веса сразу после извлечения из растворителя W_p и их веса после высушивания W_c как

$$K_w = [(W_p - W_c)/W_c] \times 100\%$$

Малоугловое рентгеновское рассеяние измеряли на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) [21]. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ29Cu с Ni-фильтром (длина волны рентгеновского излучения для линии $\text{Cu}K_{\alpha}$, $\lambda = 0.1542$ нм). Рентгеновский пучок фокусировался стеклянным зеркалом и коллимировался щелями (коллиматор Франкса [22]). Расстояние от образца до плоскости регистрации составляло 415 мм. Мембранны во время рентгеновской съемки находились в исследуемых растворителях в герметично закрытой кювете с окнами из тонкой полимерной пленки, препятствующей испарению растворителя. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния для каждого образца умножали на его коэффициент поглощения, вычитали фоновое рассеяние, измеренное с кюветой без образца, и вводили коллимационную поправку [23] по методу [24], применив программу PRO, разработанную в Институте кристаллографии РАН.

При интерпретации кривых малоуглового рассеяния, как и в работе [3], использовали слоевую модель строения ПСМ [8]. Полученные после введения коллимационной поправки кривые малоуглового рассеяния $I(S)$ аппроксимировали на интервале $S = 0.1\text{--}0.6 \text{ нм}^{-1}$ формулой

$$I(S) = AS^{-2} \exp(-\pi(S - S_{\max})^2/(\Delta S)^2) + B \exp(-(SC)^2) + K, \quad (1)$$

где A , S_{\max} , ΔS , B , C и K – параметры аппроксимации, $S = (2 \sin \theta)/\lambda$ – модуль дифракционного вектора. В формуле (1) первое слагаемое описывает дифракционный максимум, который имеет форму гауссовой кривой, умноженной на S^{-2} (фактор Лоренца для разориентированных слоевых структур), второе и третье слагаемые (экспонента и

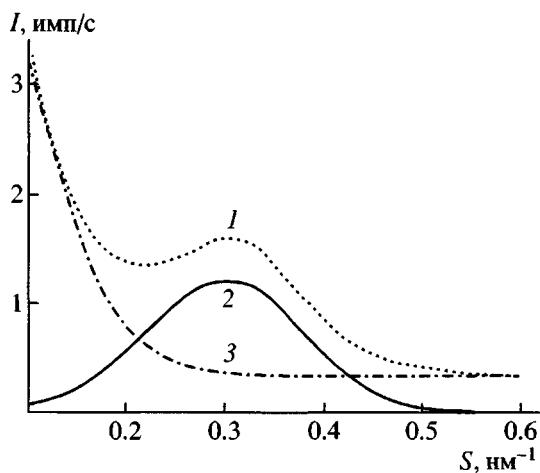


Рис. 1. Разложение экспериментальной кривой малоуглового рентгеновского рассеяния для воздушно-сухой мембранны МФ-4СК (1) на дифракционный максимум (2) и составляющую центрального диффузного рассеяния (3) по формуле (1). Мембрана высушена после набухания в этаноле; проведено вычитание фонового рассеяния, введена коллимационная поправка, показана каждая четвертая экспериментальная точка.

константа) описывают рассеяние неупорядоченными составляющими мембран. Пример разложения $I(S)$ на составляющие по формуле (1) для одного из образцов приведен на рис. 1. В результате такого разложения получали положение центра тяжести дифракционного максимума S_{\max} , которое связано с брэгговским расстоянием соотношением $D = (S_{\max})^{-1}$, и интегральную ширину максимума ΔS (отношение площади к высоте). По этим значениям, используя результаты теории рентгеновской дифракции на паракристаллических структурах [25], оценивали среднее расстояние между центрами соседних полимерных бислоев (средний период) в мембранах $\bar{\alpha} \approx D$ и степень разупорядоченности этих бислоев $\sigma/\bar{\alpha} \approx \pi^{-1}(\Delta S/S_{\max})^{1/2}$, где σ^2 – дисперсия расстояний между центрами соседних полимерных бислоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран МФ-4СК в различных растворителях, полученные после вычитания фонового рассеяния и введения коллимационной поправки, показаны в логарифмическом масштабе по оси ординат на рис. 2–6. В табл. 1, 2 приведены значения центра тяжести S_{\max} и интегральной ширины

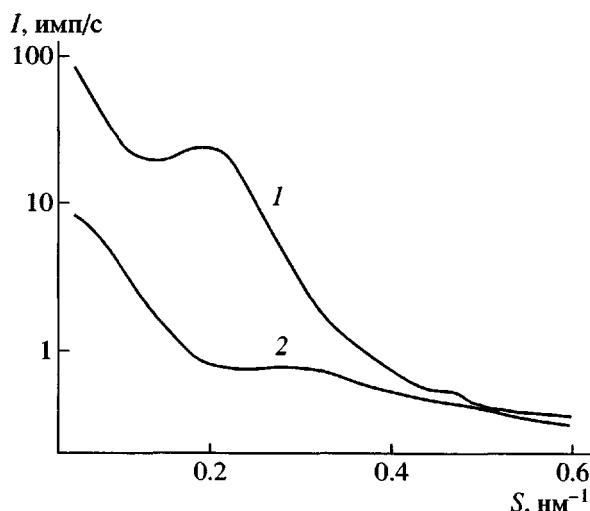


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембранны МФ-4СК в воде (1) и мембранны МФ-4СК, высущенной после набухания в воде (2).

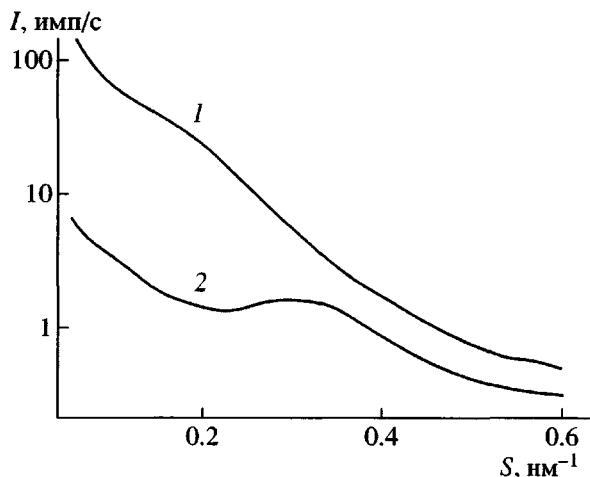


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембранны МФ-4СК в этаноле (1) и мембранны МФ-4СК, высущенной после набухания в этаноле (2).

ΔS рефлексов на этих кривых, а также соответствующие им брэгговские расстояния D и степень разупорядоченности $\sigma/\bar{\alpha}$ полимерных бислоев (см. экспериментальную часть).

Вода

Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния для мембранны МФ-4СК, набухшей в воде (исходное состояние), содержит сильный рефлекс при $S \approx 0.21 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 2), которому отвечает брэгговское расстояние $D \approx 4.8 \text{ нм}$. После высушива-

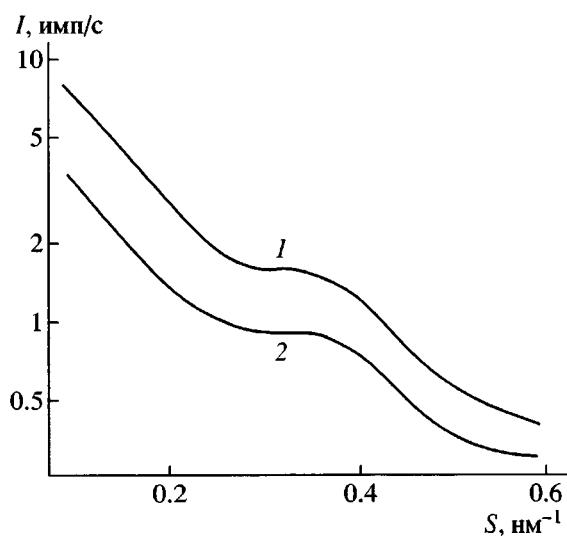


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембраны МФ-4СК в хлороформе (1) и мембранны МФ-4СК, высушеннной после набухания в хлороформе (2).

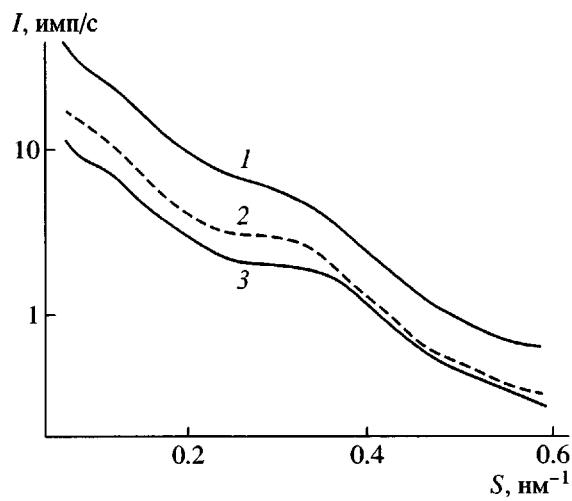


Рис. 5. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран МФ-4СК в этилацетате (1), диоксане (2) и четыреххлористом углероде (3).

ния такой мембраны интенсивность малоуглового рассеяния уменьшается на порядок, рефлекс смещается вправо ($D \approx 3.1 \text{ нм}$) и становится намного слабее (рис. 2). Степень разупорядоченности $\sigma/\bar{\alpha}$ в результате высушивания изменяется от 0.23 до 0.26 (табл. 1, 2), т. е. упорядоченность полимерных бислоев при этом становится несколько хуже. О похожих рефлексах на кривых малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния для набухших в воде и сухих ПСМ сообщалось в работах [4–9] и в более поздних исследованиях.

Гравиметрические измерения показали, что при высушивании набухших в воде мембран МФ-4СК они теряют около 20% исходного веса, т.е. степень набухания этих мембран в воде $K_w \approx 25\%$.

В соответствии со слоевой моделью строения ПСМ изменение положения кластерного рефлекса свидетельствует об изменении среднего расстояния между центрами полимерных бислоев в ПСМ и, следовательно, толщины слоев жидкости (ионных каналов) между ними. На основании величины сдвига кластерного рефлекса можно полагать, что при высушивании мембран, набухших в воде, толщина ионных каналов уменьшается на $\sim 2 \text{ нм}$. Если считать, что толщина одного бислоя цепей ПТФЭ с боковыми ответвлениями сополимера составляет около 3 нм [10], то, исходя из положения кластерного рефлекса для сухих мембран, можно сделать следующий вывод: полимер-

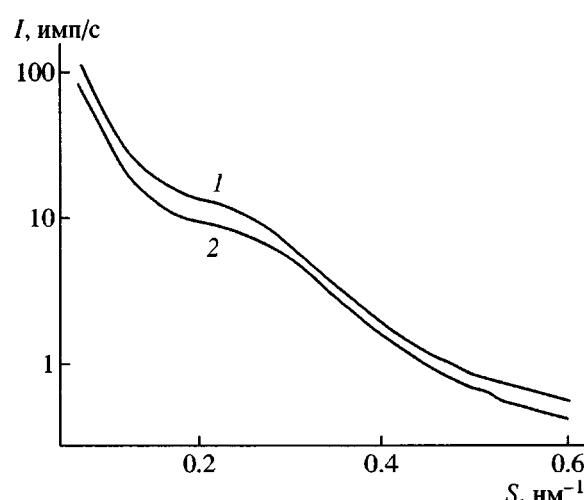


Рис. 6. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран МФ-4СК в смесях этанол-хлороформ с содержанием хлороформа 50 (1) и 70% (2).

ные бислои в сухих мембранах настолько сближены, что ионных каналов между ними практически нет. Следует ожидать, что такие ПСМ не будут обладать мембранными свойствами.

Этанол

Малоугловое рентгеновское рассеяние для мембраны МФ-4СК в этаноле имеет очень высокую интенсивность (выше, чем для мембраны в

Таблица 1. Рентгеноструктурные характеристики мембран МФ-4СК в разных растворителях

Растворитель	S_{\max} , нм ⁻¹	ΔS , нм ⁻¹	D , нм	$\sigma/\bar{\alpha}$
Вода	0.210	0.11	4.76	0.23
Хлороформ	0.374	0.19	2.67	0.23
Четыреххлористый углерод	0.352	0.19	2.84	0.23
Диоксан	0.330	0.19	3.03	0.24
Этилацетат	0.320	0.23	3.12	0.27
Этанол + хлороформ (3 : 7)	0.265	0.23	3.77	0.30
Этанол + хлороформ (1 : 1)	0.246	0.22	4.06	0.30

Таблица 2. Рентгеноструктурные характеристики мембран МФ-4СК, высушенных после выдерживания в разных растворителях

Растворитель	S_{\max} , нм ⁻¹	ΔS , нм ⁻¹	D , нм	$\sigma/\bar{\alpha}$
Вода	0.321	0.21	3.11	0.26
Хлороформ	0.375	0.21	2.69	0.24
Этанол	0.335	0.18	2.97	0.23

воде) и не содержит кластерного рефлекса (рис. 3). Отсутствие кластерного рефлекса указывает на сильное разупорядочение укладки полимерных бислоев в мембране. В этом случае отдельные бислои рассеивают независимо, и наблюдаемая картина рассеяния, вероятно, весьма близка к картине рассеяния на единичном полимерном бислое.

Результатам малоуглового рентгеновского рассеяния соответствуют данные гравиметрических измерений, согласно которым степень набухания мембранны МФ-4СК в этаноле составляет ~100%, что значительно больше, чем при набухании в воде ($K_w \approx 25\%$).

Таким образом, этанол, проникая в ПСМ, по-видимому, вызывает сильную сольватацию фрагментов полимерных цепей, которая приводит к разупорядочению исходной наноструктуры мембран и, вследствие этого, к значительному увеличению ширины ионных каналов в них.

В результате высушивания мембранны, набухшей в этаноле, интенсивность малоуглового рассеяния сильно падает и появляется кластерный рефлекс (рис. 3). Он имеет почти такое же положение, как у мембранны, высушенной после набухания в воде (табл. 2). Это свидетельствует о по-

хожих геометрических параметрах наноструктуры таких мембранны. Однако у мембранны, высушенной после набухания в этаноле, интенсивность кластерного рефлекса в ~2 раза выше, чем для мембранны, высушенной после набухания в воде. Можно предположить, что при высушивании мембранны, набухших в этаноле, в них образуется больше областей с упорядоченной кластерной структурой, чем в условиях укладки полимерных слоев с использованием метода экструзии. Возможно также, что небольшое количество растворителя, которое, по-видимому, всегда остается в воздушно-сухих мембранных, в случае воды и этанола приводит к разному контрасту в электронной плотности между полимерными бислоями и прослойками между ними и соответственно к разной интенсивности кластерного рефлекса.

Хлороформ, четыреххлористый углерод, диоксан, этилацетат

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембранны МФ-4СК в хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане и этилацетате имеют максимум вблизи $S \approx 0.37\text{--}0.33 \text{ нм}^{-1}$, которому соответствует брэгговское расстояние $D \approx 2.7\text{--}3.1 \text{ нм}$ (рис. 4, 5, табл. 1). Эти значения S и D сильно отличаются от величин, характерных для мембранны МФ-4СК, набухших в воде, для которых $S \approx 0.21 \text{ нм}^{-1}$ и $D \approx 4.8 \text{ нм}$. Поскольку брэгговское расстояние D для кластерного рефлекса пропорционально расстоянию между полимерными бислоями, формирующими ионные каналы, полученные результаты показывают, что у мембранны в рассматриваемых растворителях размеры ионных каналов значительно меньше, чем у исходных мембранны, набухших в воде. Обработка в этих растворителях приводит к тому, что ионные каналы в мембранных сжимаются так же, как при высушивании мембранны, набухших в воде (или даже в еще большей степени).

Положение кластерного рефлекса для мембранны, высушенных после выдерживания в хлороформе такое же, как для мембранны в хлороформе (рис. 4, табл. 1, 2). Это указывает на то, что мембранны в хлороформе не набухают. Гравиметрические измерения также показали, что степень набухания мембранны МФ-4СК в хлороформе не превышает 4%. Похожие результаты наблюдаются также и при высушивании мембранны МФ-4СК, выдержанной в четыреххлористом углеро-

де, этилацетате и диоксане. Сравнивая воздействие на мембранных четырех растворителей, можно заметить, что наименьшее значение периода D получается в случае хлороформа, а наибольшее – для этилацетата, причем упорядоченность слоев в случае этилацетата самая плохая (табл. 1).

Таким образом, в ПСМ, которые находятся в хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане или этилацетате, так же как и в воздушно-сухих ПСМ, по-видимому, почти нет ионных каналов.

Смеси этанол–хлороформ

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для мембран МФ-4СК в смесях этанол–хлороформ (1:1) и этанол–хлороформ (3:7) похожи между собой (рис. 6), но отличаются от кривых для мембран во всех других растворителях. Для мембран в смесях этанол–хлороформ наблюдается широкий кластерный рефлекс, который смешен влево по сравнению с рефлексами для мембран в хлороформе, четыреххлористом углероде, этилацетате и диоксане, а также по сравнению с рефлексом для воздушно-сухих мембран (рис. 2, 4–6 и табл. 1, 2). По сравнению с рефлексом мембраны, набухшей в воде, этот рефлекс заметно шире и лежит правее. Следовательно, средний период полимерных бислоев в мембранах, находящихся в смесях этанол–хлороформ, меньше, а упорядоченность хуже, чем в мембранах, набухших в воде (табл. 1). Положение кластерного рефлекса для мембран в смесях этанола с хлороформом указывает на то, что в этих мембранах ионные каналы шире, чем у мембран в хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане или этилацетате.

Таким образом, тип растворителя сильно влияет на структуру перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК.

Хлороформ, четыреххлористый углерод, диоксан и этилацетат, как и высушивание на воздухе, вызывают сильное сжатие ионных каналов в этих мембранах по сравнению с каналами в ПСМ, набухших в воде. Вероятно, по этой причине ПСМ в указанных растворителях не могут обладать мембранными свойствами и быть функциональными.

Этанол вызывает сильное набухание ПСМ (степень набухания ~100%), которое приводит к полному разупорядочению наноструктуры ПСМ и, по-видимому, к большому увеличению ширины ионных каналов. Структура мембран в таком состоянии очень сильно отличается от структуры мембран, набухших в воде. Поэтому следует ожидать, что мембранные, набухшие в этаноле, окажутся малопригодны для иммобилизации катализаторов и не будут обладать присущими им в воде мембранными свойствами (например, селективностью).

Использование смесей этанола с хлороформом определенного состава позволяет сохранить в ПСМ кластерную структуру, похожую на структуру ПСМ, набухших в воде. На основании этого можно ожидать, что смеси этанола с хлороформом могут найти применение при иммобилизации катализаторов на ПСМ и при их использовании в катализических реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
2. Solovieva A.B., Lukashova E.A., Vorobiev A.V., Timashov S.F. // React. Polymers. 1992. V. 16. P. 9.
3. Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L. // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5789.
4. Gierke T. D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
5. Roche E.J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 1.
6. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1309.
7. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 136.
8. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 254.
9. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Бессонова Н.П., Дрейман Н.А., Соколов Л.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2303.
10. Ребров А.В., Озерин А.Н., Свергун Д.И., Боброва Л.П., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1593.

11. Halim J., Buchi F.N., Haas O., Stamm M., Scherer G.G. // *Electrochim. Acta*. 1994. V. 39. № 8-9. P. 1303.
12. Young S.K., Trevino S.F., Beck Tan N.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. № 4. P. 387.
13. Gebel G., Lambard J. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 7914.
14. Elliott J.A., Hanna S., Elliott A.M.S., Cooley G.E. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 11. P. 4161.
15. Haubold H.-G., Vad Th., Jungbluth H., Hiller P. // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 10-11. P. 1559.
16. Rubatat L., Rollet A.L., Gebel G., Diat O. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 10. P. 4050.
17. Rollet A.L., Diat O., Gebel G. // *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106. № 12. P. 3033.
18. Barbi V., Funari S.S., Gehrke R., Scharnagl N., Stribeck N. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 17. P. 4853.
19. Starkweather H. W. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 2. P. 320.
20. Litt M.H. // *Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 80.
21. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П. // *Приборы и техника эксперимента*. 1995. № 2. С. 172.
22. Franks A. // *Brit. J. Appl. Phys.* 1958. V. 9. № 9. P. 349.
23. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. М.: Наука, 1986.
24. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // *Кристаллография*. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
25. Вайнштейн Б.К. *Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах*. М.: Наука, 1963.

Effect of Solvents on the Structure of Perfluorinated Sulfocationic Membranes

A. V. Krivandin*, A. B. Solov'eva, O. V. Shatalova*,
N. N. Glagolev**, and V. E. Belyaev****

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia*

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The small-angle X-ray scattering technique was employed to compare the effects of water, ethanol, chloroform, carbon tetrachloride, dioxane, ethyl acetate, and ethanol–chloroform mixtures on the structure of perfluorinated sulfocationic membranes MF-4SK. It was shown that the replacement of the initial solvent (water) by ethanol appreciably disorders the nanostructure of the membranes, while chloroform, carbon tetrachloride, dioxane, and ethyl acetate markedly narrow their ionic channels. The use of ethanol–chloroform mixtures of specified compositions made it possible to preserve the structure of MF-4SK membranes close to their structure in water.