

УДК 535.71

*ШЕСТАКОВ Семён Леонидович, аспирант
кафедры молекулярной физики Московского физи-
ко-технического института. Автор 10 научных
публикаций*

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЯМР К ИЗУЧЕНИЮ ПОДВИЖНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

Методами твердотельного ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C и ^{19}F исследована подвижность полимерной матрицы в кислой форме перфторированных ионообменных мембран МФ-4СК и Ф-4КФ в зависимости от влагосодержания. В условиях изменения влагосодержания обнаружена корреляция между возрастанием подвижности отдельных сегментов полимерной матрицы и их гидрофильными свойствами.

Твердотельный ЯМР, ионообменные мембраны

Ионообменные мембраны с высокой селективностью, низким электрическим сопротивлением и высокой химической устойчивостью находят применение в пищевой и фармацевтической отраслях, в химическом производстве, в биотехнологии, а также в создании водородных топливных элементов [1]. Эксплуатационные свойства катионообменных мембран существенно зависят от концентрации и химической природы ионогенных групп, строения гидратного комплекса противоиона, подвижности полимерной матрицы полиэлектролита. В качестве полимерных электролитов для водородных топливных элементов активно изучаются материалы на основе фторуглеродных соединений Nafion и Flemion, избирательная катионная проницаемость которых обусловлена наличием сульфо- и карбоксильных групп.

Согласно имеющимся представлениям [2, 3], транспортные свойства перфторированных мембран обусловлены наличием гидрофильных путей протекания, образованных гидратированными ионогенными группами. Современные методы ЯМР позволили выполнить детальный структурный анализ перфторированного сульфо-содержащего иономера типа Nafion [4]. Получены разрешенные сигналы ^{19}F и ^{13}C -ЯМР для различных положений атомов фтора и углерода в основной и боковых цепях полимера, включая две неэквивалентные ОСF₂-группы боковой цепи. Структурные данные показывают, что Nafion формирует агрегаты, внутренний объем которых заполняют перфторированные углеродные цепи, тогда как сульфогруппы располагаются на внешней поверхности глобулы [4]. Наличие гидрофильных

© Шестаков С.Л., 2010

* Автор выражает благодарность А.В. Максимычеву за участие в обсуждении результатов, В.И. Волкову и А.Б. Ярославцеву за предоставленные для исследования образцы мембран.



каналов приводит к тому, что под действием разности давлений массовые потоки воды через перфторированные мембраны могут достигать 1 кг/(м²×ч) [5].

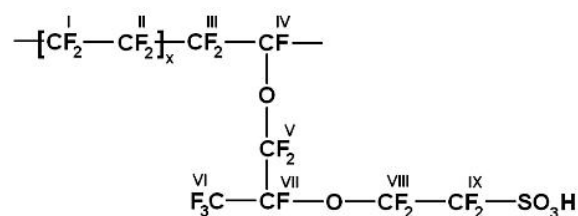
Для понимания механизма мембранного транспорта важным является вопрос о вкладе подвижности полимерной матрицы в процесс переноса. В работе [6] методами ЯМР показано наличие корреляции между локальной подвижностью сульфокислотного компонента композитной мембраны состава поливиниловый спирт/2,4-фенолдисульфокислота и подвижностью протона в составе гидратного комплекса НЗО⁺. Широкие возможности методов ЯМР в исследовании молекулярной подвижности полимеров типа Nafion показаны в работах [7–9]. Анализ анизотропии химического сдвига и дипольного взаимодействия ядер ¹⁹F и ¹³C показал, что в полимере существуют быстрые одноосные крутильные колебания основной цепи, амплитуда которых в гидратированном полимере превышает 15° [7]. С помощью двумерной твердотельной спектроскопии ЯМР установлена спиральная структура отрезков основной цепи Nafion между точками ветвления и показано, что концевые участки боковых цепей обладают повышенной подвижностью [8]. Влияние боковых групп на подвижность основной цепи при набухании Nafion в воде и органических растворителях исследовано методом ¹⁹F-ЯМР в работе [9]. Обнаружено увеличение подвижности основной фторуглеродной цепи при повышении температуры, а также при набухании Nafion в воде, формамиде и спиртах; боковые группы существенно повышают активационный барьер локальных движений.

В данной работе метод твердотельного ЯМР высокого разрешения (MAS-ЯМР) на ядрах ¹³C и ¹⁹F использован для изучения влияния влагосодержания в диапазоне относительной влажности 9 %- 100% на сегментальную подвижность полимерной матрицы в перфторированных ионообменных мембранах Ф-4КФ и МФ-4СК, содержащих функциональные группы -COOH и -SO₃H соответственно.

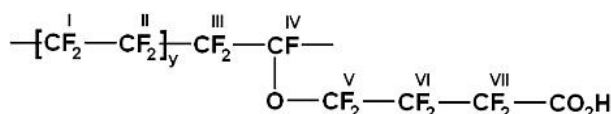
Экспериментальная часть. Перфторированные ионообменные полимеры, содержащие

карбоксылную группу, получены в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург), путем радикальной сополимеризации тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира (CF₂=CF-O-(CF₂)₃-CO₂CH₃). При последующей обработке полимера концевые метильные группы в составе группировки -CO₂CH₃ заменялись на протоны. Аналогичным способом получены мембраны, содержащие группы SO₃⁻ в качестве ионогенных групп. Полученные мембраны имели следующую структуру:

МФ-4СК



Ф-4КФ



Значения *x* варьируются в диапазоне от 7 до 8, значения *y* – от 3 до 9. Величины *x* и *y* определяют обменную емкость мембран Q. Для исследованных в настоящей работе мембран Q = 0,86 мг-экв/г.

Мембраны, уравновешенные с H₂O при фиксированной относительной влажности (RH) получали путем выдерживания образцов в эксикаторах с насыщенными растворами солей H₃PO₄ (9%), CaCl₂ (32%), NaBr (58%), NaCl (75%), Na₂HPO₄ (95%) или H₂O (100%) при комнатной температуре до постоянного веса.

Спектры ЯМР на ядрах ¹³C и ¹⁹F регистрировали с использованием ЯМР-спектрометра Varian Unity Inova 500M WB с рабочей частотой для протонов 500 МГц. Образцы, представляющие собой измельченные мембраны в H⁺-форме с заданным влагосодержанием, помещали в керамический ротор с внешним диаметром 3,2 или 7,5 мм, объем образца составлял 22 или 300 мкл соответственно. Для улуч-



шения разрешения и сокращения времени регистрации спектров ^{13}C -ЯМР использовались методики переноса поляризации с ядер ^{19}F на ядра ^{13}C и вращения образца под магическим углом с частотой 10–15 кГц (CP/MAS). Для переноса поляризации применяли стандартную импульсную последовательность с длительностью контактного импульса 500 мкс, временем регистрации сигнала 40 мс и задержкой 4 с. Спектры на ядрах ^{19}F получали путем усреднения 4–16 накоплений сигнала, для получения спектров на ядрах ^{13}C усредняли 500–1000 накоплений. Спектры регистрировали при комнатной температуре.

Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{19}F .

Спектры ^{13}C -ЯМР с развязкой по ^{19}F для мембран Ф-4КФ и МФ-4СК приведены на рис. 1. В спектрах мембран МФ-4СК наблюдается мультиплетный сигнал в области 100–120 м.д., соответствующий неэквивалентным ядрам углерода в основной и боковых цепях полимера [4]. Основываясь на атласах химических сдвигов ядер ^{13}C [10, 11], сигналы при 110 м.д., ~115 м.д. и ~116 м.д. можно отнести к ядрам углерода основной полимерной цепи (положения I–III на схеме). Линия при ~106 м.д. включает резонансные сигналы от ядер углерода боковой цепи полимера (положения V–IX). Сигнал в области ~101 м.д. отвечает углероду, расположенному в точке ветвления цепей (положение IV).

В общих чертах спектры ^{13}C -ЯМР мембран МФ-4СК и Ф-4КФ совпадают, однако отличительной особенностью мембран Ф-4КФ является наличие в спектрах ^{13}C -ЯМР дополнительного максимума в области ~160 м.д.

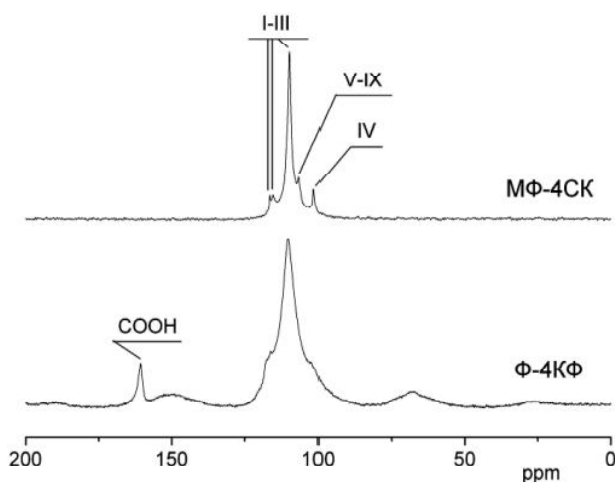


Рис. 1. Спектры ^{13}C -ЯМР мембран: МФ-4СК (MAS 10 кГц) и Ф-4КФ (MAS 5 кГц)

(рис. 1), отвечающего ядрам углерода в составе ионогенной карбоксильной группы. Сигнал карбоксильной группы отчетливо проявляется в спектре ^{13}C -ЯМР при относительно невысокой скорости вращения образца в методе MAS.

Ширина линий в спектре ^{13}C -ЯМР для мембран МФ-4СК и Ф-4КФ в зависимости от влагосодержания приведена в табл. 1. Для ядер углерода, принадлежащих основной цепи полимера, наблюдается незначительное сужение сигнала ЯМР при уменьшении относительной влажности от 100 до 9%. Сигналы, относящиеся к боковой цепи полимера, напротив, заметно уширяются при уменьшении влагосодержания. Зависимость от влажности ширины спектральной линии, соответствующей точке ветвления (положение IV на схеме), имеет промежуточный характер. Уширение сигнала при 101 м.д.

Таблица 1

ШИРИНА ЛИНИЙ $\Delta\nu_{1/2}$ (Гц) В СПЕКТРАХ ^{13}C -ЯМР МЕМБРАН МФ-4СК И Ф-4КФ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ (RH)

RH	Основная цепь		Точка ветвления	Боковая цепь	Карбоксильная группа
	$\delta = 110$ м.д.	$\delta = 115$ м.д.	$\delta = 101$ м.д.	$\delta = 106$ м.д.	$\delta = 160$ м.д.
100%	200	230	130	225	200
9%	150	207	170	340	700
Относительное изменение ширины	0,8	0,9	1,3	1,5	3,5



не столь значительно, как в случае ядер углерода боковой цепи.

В спектрах ^{13}C -ЯМР мембраны Ф-4КФ ширина сигнала карбоксильной группы изменяется от 700 Гц при влажности 9% до 200 Гц при влажности 100%, свидетельствуя о значительном возрастании подвижности ионогенной группы при повышении влагосодержания.

Спектры ^{19}F -ЯМР мембран МФ-4СК и Ф-4КФ практически не различаются в силу общности химического строения. Общий вид спектра ^{19}F -ЯМР, зарегистрированный без применения методики MAS, приведен на *рис. 2*. Спектр представляет собой две широкие плохо разрешенные линии с максимумами ~ -90 м.д. и ~ -150 м.д., которые могут быть соотнесены с ядрами фтора в основной и боковой цепях полимера. Исходя из соотношения интенсивности линий, сигналы при -150 м.д. и -90 м.д. могут отвечать основной и боковым цепям соответственно. Согласно литературным данным [7], ядра фтора, принадлежащие основной цепи полимера, проявляются в области ~ -125 м.д., ядра фтора боковой цепи дают сигнал при ~ -80 м.д.

Типичный спектр ^{19}F -ЯМР исследованных мембран, полученный с применением методики MAS, приведен на *рис. 2*. Спектр представляет

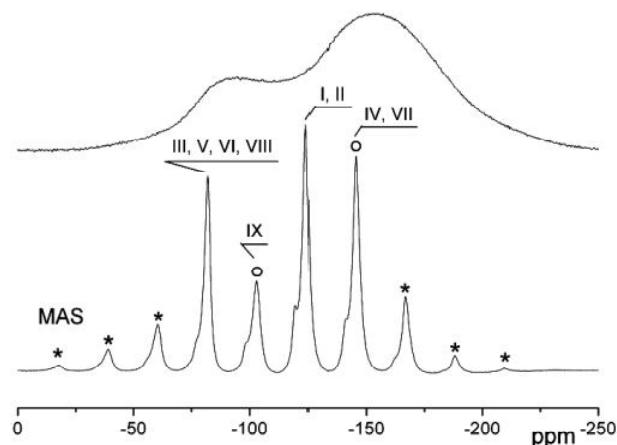


Рис. 2. Спектры ^{19}F -ЯМР мембраны МФ-4СК без использования методики MAS (вверху) и с применением MAS 10 кГц. Боковые полосы помечены *, линии с наложением сигналов и боковых полос – о

собой набор хорошо разрешенных линий в широком диапазоне химических сдвигов. Особенностью спектров на ядрах ^{19}F является присутствие большого количества интенсивных боковых полос от вращения образца, что существенно усложняет задачу отнесения сигналов. Сигнал области ~ -125 м.д. в спектре мембраны МФ-4СК можно соотнести с ядрами фтора в составе основной цепи полимера (положения I и II на схеме) [4, 10]. Сигнал в области ~ -80 м.д. отвечает ядрам фтора основной цепи в положении III и боковой цепи в положениях V, VI и VIII. Ядра фтора, связанные с углеродной цепью в точках ветвления (положения IV и VII), имеют химический сдвиг ~ -145 м.д. На сигнал -145 м.д. накладываются боковые линии от вращения (*рис. 2*), что приводит к значительному увеличению интенсивности регистрируемого пика. Сигнал от ядра фтора боковой цепи в положении IX должен наблюдаться при -100 м.д. [4, 10], его присутствие маскируется наложением боковой линии от вращения.

Анализ химических сдвигов согласно [4, 10, 11] показывает, что в мембране Ф-4КФ ядра фтора в положениях I, II, VI и VII (см. схему) оказываются практически эквивалентными и проявляются в спектре ^{19}F -ЯМР в виде одной линии при ~ -125 м.д. Сигнал с химическим сдвигом ~ -80 м.д. отвечает фтору в основной цепи (положение III) и в группировке CF₂ (положение V), связанной с кислородным мостиком. Сигнал в области ~ -145 м.д. относится к ядрам фтора, связанным с углеродом в точке ветвления полимерной цепи (положение IV).

Ширина линий в спектре ^{19}F -ЯМР для мембран МФ-4СК и Ф-4КФ в зависимости от влагосодержания приведена в *табл. 2*. Уменьшение относительной влажности от 100 до 9% приводит к незначительному ($\sim 10\%$) уширению сигналов ^{19}F -ЯМР.

Обсуждение результатов. Результаты, полученные методами твердотельного ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C , показывают, что спектры высокого разрешения, зарегистрированные с применением методики MAS, позволяют анализировать подвижность отдельных фрагментов полимерных мембран (*табл. 1, 2*) и ее изменение в зависимости от влагосодержания. В наибольшей степени пластифицирующее влияние



Таблица 2

**ШИРИНА ЛИНИЙ $\Delta\nu_{1/2}$ (Гц) В СПЕКТРАХ ^{19}F -ЯМР МЕМБРАН МФ-4СК И Ф-4КФ
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ (RH)**

RH	Основная цепь	Боковая цепь
	$\delta = -125$ м.д.	$\delta = -80$ м.д.
100%	1390	1400
9%	1450	1660
Относительное изменение ширины	1,0	1,2

воды проявляется в изменении подвижности ионогенных групп, в меньшей степени гидратация влияет на подвижность боковых цепей и практически не сказывается на подвижности основной фторуглеродной цепи. Влияние набухания на сегментальную подвижность несшитого перфторированного полимера и повышенная подвижность концевых участков боковых

цепей отмечались в работах [8, 9]. Полученные данные указывают на наличие корреляции между возрастанием сегментальной подвижности полимерной матрицы и гидрофильными свойствами соответствующих сегментов. Можно предполагать, что мобильность боковых групп следует учитывать при анализе мембранных транспортных процессов.

Список литературы

1. Preparation electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups. / R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi, R. Rangarajan // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. 251. P. 133.
2. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 8–29.
3. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до ионообменных мембран. // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094–1112.
4. Structural analysis of a perfluorosulfonated ionomer in solution by ^{19}F and ^{13}C NMR. / M. Takasaki, K. Kimura, K. Kawaguchi et al. // *Macromolecules*. 2005. 38. P. 6031.
5. Ames R.L., Way J.D., Bluhm E.A. Dehydration of nitric acid using perfluoro carboxylate ionomer membranes. // *J. of Membrane Science*. 249. 2005. P. 65.
6. Механизм протонной проводимости мембран на основе поливинилового спирта и фенолсульфокислоты по данным ^1H и ^{13}C . / Волков В.И., Ребров А.И., Сангинов Е.А. и др. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 398.
7. Chen Q., Schmidt-Rohr K. Backbone Dynamics of the Nafion Ionomer Studied by ^{19}F - ^{13}C Solid-State NMR. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. 208. P. 2189.
8. Chen Q., Schmidt-Rohr K. ^{19}F and ^{13}C NMR signal assignment and analysis in a perfluorinated ionomer (Nafion) by two-dimensional solid-state NMR. // *Macromolecules*. 2004. 37. P. 5995.
9. ^{19}F NMR spectroscopy of acid Nafion membranes and solutions. / Schlick S., Gebel G., Pineri M., Volino F. // *Macromolecules*. 1991. 24. P. 3517.
10. <http://nmr.nioch.nsc.ru/>
11. Пентин Ю.А., Волков Л.В. Физические методы исследования в химии. М., 2003.

Shestakov Semen

SOLID-STATE NMR STUDY OF PERFLUORONATED BACKBONE MOBILITY IN CATION-EXCHANGE MEMBRANES

The mobility of polymer backbone of perfluorinated ion-exchange carboxylic and sulfonic membranes in acid forms is studied by high-resolution NMR depending on water content. The correlation between increase of the mobility of polymer backbone segments and their hydrophilic properties is obtained in conditions of water content variation.

Контактная информация:
e-mail: lingil@mail.ru

Рецензент — Матвеев В.И., доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Поморского государственного университета имени М.В. Ломоносова

