

Поступило в редакцию: Август, 2010

УДК 678.743

Количественное определение превращения сульфонилфторидных групп в сополимере тетрафторэтилена с перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом в процессе гидролиза

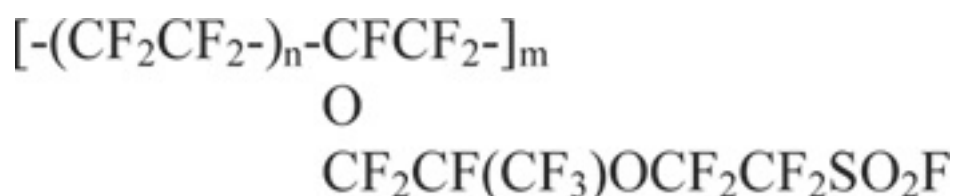
С. П. Абрамов, А. А. Трофимова, В. Г. Барабанов

Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр "Прикладная химия", 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14, тел. (812)7030639, e-mail: vbarabanov@rscac.spb.ru

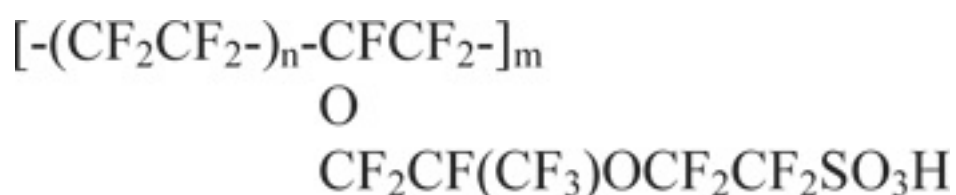
Аннотация. Исследована применимость метода ИК Фурье-спектроскопии для количественного определения превращения сульфонилфторидных групп в активные для ионного обмена группы в сополимере тетрафторэтилена с перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом (сополимер Ф-4СФ) в процессе гидролиза. Предлагаемая методика учитывает условия и особенности изменения спектра поглощения Ф-4СФ в процессе гидролиза, относительную интенсивность полос поглощения и применимость к образцам различной толщины.

Ключевые слова: ИК Фурье-спектроскопия, сополимер, сульфонилфторидные группы, гидролиз.

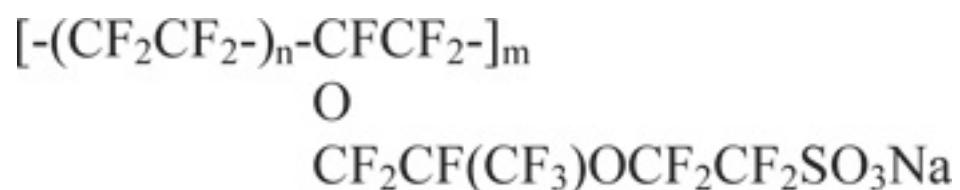
Сополимер тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (ТФЭ) и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (ФС-141) (сополимер Ф-4СФ):



является предшественником сульфокислотной формы сополимера



известного под маркой Nafion (E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc.) и представляющего интерес в качестве соединения для изготовления протонопроводящих мембран для различных целей [1]. Nafion получают в результате гидролиза Ф-4СФ и превращения сульфонилфторидных групп в сульфокислотные. При обработке щелочью получается солевая форма Nafion, например, натриевая (Na-Nafion [2]):



Статья посвящена исследованию применимости метода ИК Фурье-спектроскопии для количественного определения превращения (конверсии) сульфонилфторидных групп в активные для ионного обмена группы в сополимере Ф-4СФ в процессе гидролиза.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения измеряли на ИК Фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 (по технической документации фирмы "Shimadzu", Япония). Спектры твердых образцов Ф-4СФ в виде пленок измеряли относительно фона (воздуха) с использованием следующих параметров: аподизация – Happ-Genzel, число сканирований – 20, разрешение – 4.0 см⁻¹. Спектры представлены в диапазоне волновых чисел от 2200 до 2750 см⁻¹. Для измерения спектров жидких образцов ФС-141 и ФС-151 (CF₃CHFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F), в виде тонкого слоя, и фона, в качестве окон использовали полиэтиленовые пленки. Спектры представлены в диапазоне волновых чисел от 2660 до 2760 см⁻¹.

Оценка возможности использования полос поглощения в ИК спектрах Ф-4СФ и Nafion для количественного определения превращения сульфонилфторидных групп и образования активных для ионного обмена групп в продуктах гидролиза Ф-4СФ

ИК спектры сополимеров Ф-4СФ и Nafion характеризуются набором полос, которые могут быть связаны с содержанием или превращением сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ. Процесс гидролиза сополимера Ф-4СФ должен сопровождаться уменьшением интенсивности полос связанных с сульфонилфторидной группой –SO₂F и появлением полос группы –SO₃⁻ или недиссоциированной группы –SO₃H.

Известен способ контроля изменения содержания сульфонилфторидных групп –SO₂F в различных процессах по убыли пика ~1470см⁻¹ принадлежащего асимметричным валентным колебаниям –SO₂– в группе SO₂F и парных пиков ~810 см⁻¹ соответствующих валентным колебаниям S-F группы SO₂F [3].

Появление полос валентных колебаний S=O (1410 см⁻¹) и S-OH (910 см⁻¹) недиссоциированной группы –SO₃H или полос группы –SO₃⁻: полосы симметричных валентных колебаний 1060 см⁻¹ и двойной полосы асимметричных валентных колебаний 1310-1320 см⁻¹ [2] в результате гидролиза образца сополимера Ф-4СФ (особенно частичного) имеет неоднозначный характер с точки зрения количественного контроля процесса гидролиза. В работе [2] показано, что появление или отсутствие

этих полос зависит от содержания воды в продукте гидролиза: так, группа $-\text{SO}_3\text{H}$ существует только в "сухом" образце Nafion, а в образцах Nafion, содержащих воду наблюдается только группа $-\text{SO}_3^-$. Причем, появление полос недиссоциированной группы $-\text{SO}_3\text{H}$ характерно для кристаллической структуры (или участков кристаллической структуры образца), а в аморфной структуре присутствует только группа $-\text{SO}_3^-$ [4]. Спектр натриевой формы Nafion (Na-Nafion) содержит только полосы $-\text{SO}_3^-$ [2]. Необходимость учета проявлений в спектре всех форм продукта гидролиза Ф-4СФ усложняет количественное определение превращения сульфонилфторидных групп.

Происхождение полосы $\sim 980\text{ см}^{-1}$ в сополимере Ф-4СФ связывают с эфирными группами С-О-С [1], которые содержатся в мономере ФС-141. Исходя из соотношения эфирных и сульфонилфторидных групп в ФС-141, эта полоса может косвенно свидетельствовать об исходном содержании сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ. Но, в случае гидролиза сульфонилфторидных групп, эфирные группы находящиеся вблизи ионной пары с участием $-\text{SO}_3^-$ и H_3O^+ или иона щелочного металла испытывают большее влияние со стороны ионной пары, чем С-О-С группы расположенные ближе к остову сополимера, что приводит к возникновению плеча (второго пика) рядом с доминирующим пиком $\sim 980\text{ см}^{-1}$ [1]. Полоса соответствующая эфирным группам может испытывать также влияние за счет образования водородных связей между атомами кислорода и протонированными частицами [2] (H_3O^+ или более крупными ассоциатами). Таким образом, использование этой полосы для нормировки при определении превращения сульфонилфторидных групп связано с необходимостью стабилизации окружения эфирных групп.

Для нормировки количества образца при проведении измерений можно использовать полосы характерные для углеродного остова сополимера Ф-4СФ, содержащего группы CF_2 . В работе [2] отмечается, что полосы Nafion 1220 и 1155 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям связей CF не испытывают существенного влияния со стороны адсорбированной воды. Аналогично трактуемые в работе [5] полосы 1145 см^{-1} и 1200 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям групп CF_2 (симметричным и асимметричным, соответственно) по данным авторов не подвержены влиянию адсорбированной воды и могут испытывать лишь небольшое изменение спектрального профиля при гидратации, которое может быть связано с реорганизацией кристаллических доменов. Таким образом, возможно использование рассмотренных полос для нормировки при проведении измерений гидролизированных образцов Ф-4СФ. В спектре имеется также дублет $640\text{--}625\text{ см}^{-1}$, связанный с веерными деформационными колебаниями групп CF_2 и спиральным обращением вдоль остова Ф-4СФ и Nafion, который очень чувствителен к изменению температуры и соседствует с полосой SO_2F (606 см^{-1}) в Ф-4СФ [3, 6]. Температурная зависимость дублета и близость с полосой SO_2F делают его менее пригодным для нормировки при определении содержания групп SO_2F в процессе гидролиза Ф-4СФ.

Рассмотренные полосы в ИК спектрах поглощения сополимеров Ф-4СФ и Nafion могут быть использованы для определения превращения сульфонилфторидных групп в образце Ф-4СФ в процессе гидролиза с учетом рассмотренных особенностей появления этих полос в спектре и их интенсивности. Большинство полос слишком интенсивны и пригодны для измерений только в пленках образцов Ф-4СФ с толщиной существенно меньшей, чем 0.1 мм . Исходя из технологических особенностей получения пленок сополимера Ф-4СФ и его дальнейшего превращения, представляет

интерес разработку методик определения содержания сульфонилфторидных групп при гидролизе образцов Ф-4СФ с толщиной более 0.1мм. Ранее [7] была описана методика определения содержания сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ с использованием относительно слабых аналитических полос 2703 см^{-1} и 2450 см^{-1} (область плеча в группе полос) в ИК спектре поглощения сополимера Ф-4СФ (Рис.1), которая применима для образцов пленок с большой толщиной, в частности: 0.1 - 1 мм, свойственной для пленок получаемых экструзионным методом.

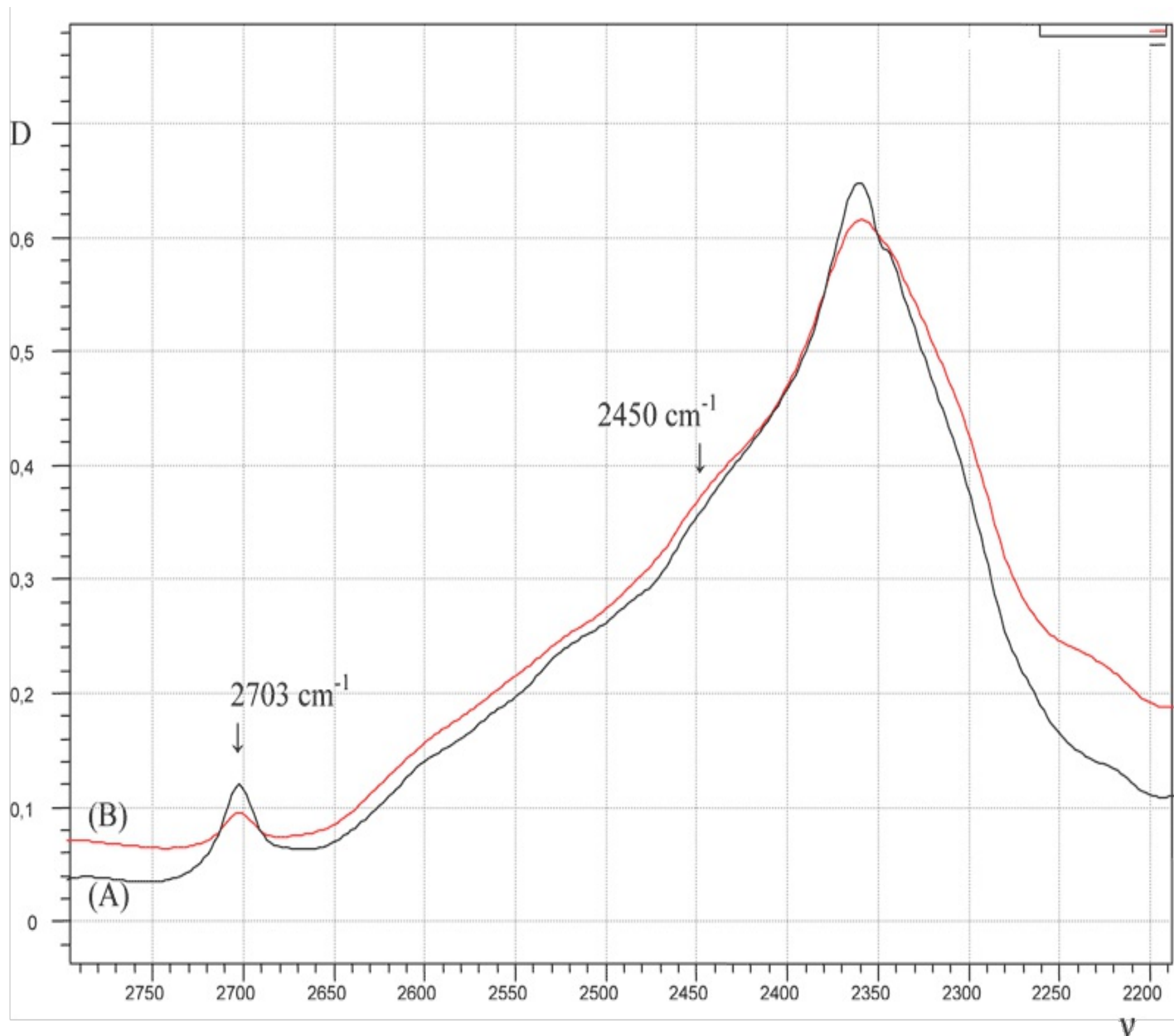


Рис.1. ИК спектры поглощения сополимера Ф-4СФ с различным процентом конверсии сульфонилфторидных групп в области аналитических полос 2703 см^{-1} и 2450 см^{-1} : исходный сополимер – спектр А (конверсия 0%); частично гидролизированный сополимер – спектр В (конверсия 61%). D – оптическая плотность (отн. ед.), ν – волновое число (см^{-1}).

Полосу 2703 см^{-1} в спектре поглощения Ф-4СФ (Рис.1), которая отсутствует в спектре ПТФЭ и демонстрирует хорошую корреляционную зависимость от содержания серы в образцах Ф-4СФ, использовали в качестве меры содержания сульфонилфторидных групп мономера ФС-141 в сополимере Ф-4СФ [7]. При

рассмотрении спектра ФС-141 выявлена слабая полоса с максимумом поглощения в области волновых чисел $2700\text{--}2702\text{ см}^{-1}$ (Рис.2).

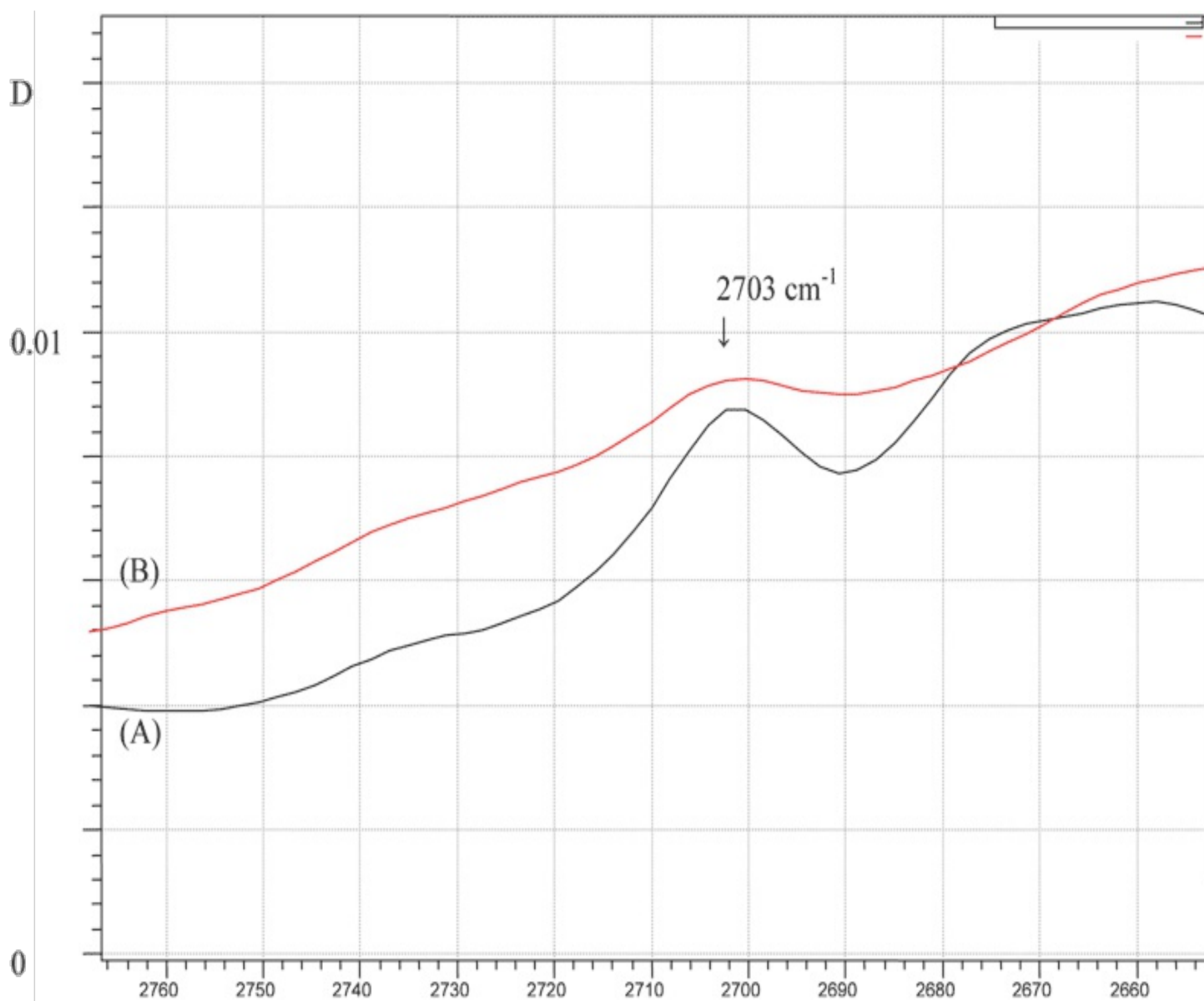


Рис.2. ИК спектры поглощения ФС-141 (спектр А) и ФС-151 (спектр В) в области аналитической полосы 2703 см^{-1} . D – оптическая плотность (отн. ед.), ν – волновое число (см^{-1}).

В этой же области обнаруживается слабая полоса в спектре ФС-151, также имеющего в своей структуре сульфонилфторидную группу (Рис.2). С учетом различий во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в ФС-141 и в Ф-4СФ (молекула ФС-141 сольватирована молекулами ФС-141, а Ф-4СФ имеет кристаллическую или аморфную структуру) рассматриваемая полоса в области $2700\text{--}2702\text{ см}^{-1}$, по-видимому, может быть отождествлена с полосой 2703 см^{-1} сополимера Ф-4СФ. На основании свойств полосы 2703 см^{-1} : хорошая корреляция между интенсивностью полосы и содержанием серы в образцах Ф-4СФ [7] и уменьшение интенсивности полосы в процессе гидролиза (рис.2), происхождение её можно связать с участием сульфонилфторидной группы в формировании ИК спектра Ф-4СФ. Это позволяет использовать полосу 2703 см^{-1} для оценки доли превращения сульфонилфторидных групп при гидролизе сополимера Ф-4СФ для относительно толстых пленок образцов с размерностью толщины более 0.1 мм и небольшой конверсией сульфонилфторидных

групп.

Набор полос спектра поглощения в области волновых чисел 2745 – 2200 см⁻¹ (рис.1) характерен для Ф-4СФ и, исключая полосу 2703 см⁻¹, для политетрафторэтилена (ПТФЭ) [7]. Полосы поглощения в этой области ИК спектра ПТФЭ интерпретированы в работе [8], как комбинационные, относящиеся к группам CF₂ в цепях ПТФЭ. Набор полос в этой области спектра в образцах Nafion интерпретируют аналогично [9]. Принимая во внимание, что сополимер Ф-4СФ имеет остов состоящий из групп CF₂, аналитический сигнал с волновым числом 2450 см⁻¹ (область плеча) в этой характерной области спектра использовали для нормировки количества сополимера Ф-4СФ (толщины образца) при проведении измерений [7]. С учетом условий появления в спектре, этот аналитический сигнал может быть использован для нормировки толщины образца Ф-4СФ в процессе гидролиза.

С учетом рассмотренных особенностей ИК спектров поглощения сополимеров Ф-4СФ и Nafion контроль превращения сульфонилфторидных групп в процессе гидролиза Ф-4СФ может осуществляться с использованием аналитических сигналов 2703 см⁻¹ и 2450 см⁻¹ для образцов с размерностью толщины более 0.1 мм и малой конверсией сульфонилфторидных групп. На заключительном этапе гидролиза Ф-4СФ для оценки полноты превращения сульфонилфторидных групп, вместо полосы 2703 см⁻¹, целесообразно использование более интенсивной полосы группы -SO₂F (~1470 см⁻¹ [3]; в данной работе - 1467 см⁻¹).

В случае кислотной формы Nafion, хорошо определенный ИК спектр поглощения превращается в менее структурированный при увеличении количества равновесной воды [2] за счет образования набора протонсодержащих ассоциатов, что затрудняет измерения в области аналитических полос 2703 см⁻¹ и 2450 см⁻¹. В случае натриевой формы Na-Nafion в спектре присутствуют полосы только слабо адсорбированной воды (координированной с Na⁺ и подобной жидкой воде) [2]. Таким образом, оценку превращения сульфонилфторидных групп в Ф-4СФ целесообразно проводить на стадии образования солевой формы продукта гидролиза.

Методические основы контроля превращения сульфонилфторидных групп и образования активных для ионного обмена групп в процессе гидролиза Ф-4СФ

Концентрация сульфонилфторидных групп в негидролизованном сополимере Ф-4СФ может быть определена в виде молярной массы сополимера приходящейся на один моль сульфонилфторидной группы сополимера [эквивалентной массы (equivalent mass, EM)] [7]:

$$EM = \frac{n \cdot 100 + m \cdot 446}{m}, \quad (1)$$

где n – число молей ТФЭ, образующих структуру образца Ф-4СФ (моль);
m – число молей ФС-141, образующих структуру образца Ф-4СФ (моль); 100 – молярная масса ТФЭ (г·моль⁻¹); 446 – молярная масса ФС-141 (г·моль⁻¹).

Методика определения эквивалентной массы негидролизованного сополимера

Ф-4СФ была описана в работе [7]. Эквивалентную массу определяли после измерения значений оптической плотности для соответствующих аналитических полос в ИК спектре поглощения образцов Ф-4СФ:

$$EM = K \cdot \frac{D_{2450}}{D_{2703}}, \quad (2)$$

где D_{2450} и D_{2703} – значения величин поглощения (величины аналитических сигналов), соответствующие аналитическим полосам 2450 и 2703 см^{-1} относительно базовой линии (оптическая плотность, отн. ед.); K – коэффициент пропорциональности (283.2 $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), рассчитан на основе корреляционной зависимости между отношением аналитических сигналов в ИК спектре поглощения и содержанием серы в образцах Ф-4СФ [7].

Если обозначить эквивалентную массу Ф-4СФ с частично гидролизованными сульфонилфторидными группами – EM_h , а эквивалентную массу исходного Ф-4СФ – EM , то доля негидролизованных сульфонилфторидных групп (C , %) будет определяться выражением:

$$\begin{aligned} C &= \frac{EM}{EM_h} \cdot 100\% = \\ &= \frac{{}^hD_{2703} \cdot D_{2450}}{D_{2703} \cdot {}^hD_{2450}} \cdot 100\% = \\ &= \frac{{}^hD_{2703} \cdot EM}{K \cdot {}^hD_{2450}} \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (3)$$

где ${}^hD_{2703}$ и ${}^hD_{2450}$ – значения величин поглощения, соответствующие полосам 2703 и 2450 см^{-1} относительно базовой линии (оптическая плотность, отн. ед.) для частично гидролизованного образца Ф-4СФ.

В случае малой концентрации негидролизованных сульфонилфторидных групп (большие значения EM_h при большой конверсии в процессе гидролиза) или в случае тонких пленок образцов Ф-4СФ малые значения ${}^hD_{2703}$ будут приводить к большой погрешности определения концентрации. В этом случае целесообразно перейти к выражению для доли сульфонилфторидных групп через оптическую плотность для более интенсивной полосы поглощения 1467 см^{-1} группы $-\text{SO}_2\text{F}$ (${}^hD_{1467}$). Для образцов Ф-4СФ, толщина и эквивалентная масса которых позволили корректно проводить одновременно измерения интенсивности полос поглощения 1467 см^{-1} и 2703 см^{-1} , было определено значение отношения интенсивностей этих полос: $D_{1467}/D_{2703} = 126$ (среднеквадратическое отклонение ± 6), где D_{1467} и D_{2703} – значения поглощения, соответствующие полосам 1467 и 2703 см^{-1} относительно базовой линии (оптическая плотность, отн. ед.).

В этом случае выражение (3) для доли негидролизированных сульфонилфторидных групп может быть преобразовано:

$$C = \frac{({}^hD_{1467} / 126) \cdot D_{2450}}{D_{2703} \cdot {}^hD_{2450}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{({}^hD_{1467} / 126) \cdot ЭМ}{K \cdot {}^hD_{2450}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Суммарная концентрация активных для ионного обмена групп: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{SO}_3\text{Na}$ (частный случай солевой формы) в продукте гидролиза Ф-4СФ может быть выражена в виде молярной массы сополимера приходящейся на один моль группы $-\text{SO}_3^-$ (в виде эквивалентной массы EM_{SO_3} ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$)) вне зависимости от формы её присутствия в сополимере (в виде $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$ или, например, $-\text{SO}_3\text{Na}$). EM_{SO_3} в продукте гидролиза Ф-4СФ с учетом эквивалентной массы EM исходного Ф-4СФ по сульфонилфторидным группам и доли негидролизированных сульфонилфторидных групп (C) в продукте гидролиза определяется выражением:

$$EM_{\text{SO}_3} = \frac{EM}{100\% - C} \cdot 100\% \quad (5)$$

Предлагаемая методика позволяет определить концентрацию активных для ионообмена центров в продукте гидролиза Ф-4СФ независимо от формы присутствия этих активных центров (в виде групп $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$ или, например, $-\text{SO}_3\text{Na}$) в продукте гидролиза Ф-4СФ.

Выводы

1. Определение сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ методом ИК Фурье-спектроскопии в процессе гидролиза целесообразно проводить на стадии образования солевой (например, натриевой) формы продукта гидролиза.

2. Полосы 2703 см^{-1} и 2450 см^{-1} (область плеча в группе полос) в ИК спектре поглощения сополимера Ф-4СФ могут быть использованы для количественного определения сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ в процессе гидролиза для образцов с размерностью толщины более 0.1 мм и небольшой конверсией сульфонилфторидных групп.

3. Для определения количества сульфонилфторидных групп в Ф-4СФ с малой толщиной образца (с размерностью менее 0.1 мм) и (или) с большой конверсией сульфонилфторидных групп предлагается использование более интенсивной полосы 1467 см^{-1} вместо 2703 см^{-1} с учетом значения соотношения интенсивностей полос $D_{1467}/D_{2703} = 126$.

4. Исходная эквивалентная масса (EM) сополимера Ф-4СФ и доля негидролизированных сульфонилфторидных групп (C) в продукте гидролиза Ф-4СФ

определяют суммарную концентрацию активных для ионного обмена групп независимо от формы, в которой они присутствуют ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$ или в солевой форме (например $-\text{SO}_3\text{Na}$)).

Список литературы

1. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. N 10. P. 4535-4585.
2. Buzzoni R., Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Zecchina A. // J. Phys. Chem. 1995. V.99. N 31. P. 11937-11951.
3. Greso A.J., Moore R.B., Cable K.M., Jarrett W.L., Mauritz K.A. // Polymer. 1997. V. 38. N 6. P. 1345-1356.
4. Ludvigsson M. Materials for future power sources: Acta Univ. Ups. Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 560. Uppsala ISBN 91-554-4789-9. 2000. 57 p.
5. Grosmaire L., Castagnoni S., Huguet P., Sistat P., Boucher M., Bouchard P., Bébin P, Deabate S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. N 10. 1577-1583.
6. Hsu W.Y. // Macromolecules. 1983. V. 16. N 5. P. 745-749.
7. Абрамов С.П., Трофимова А.А., Барабанов В.Г. // ЖПХ. 2009, Т. 82, N 12, 2043-2047.
8. Moynihan R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1045-1050.
9. Basnayake R., Wever W., Korzeniewski C. // Electrochimica Acta. 2007. V. 53. P. 1259-1264.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым