

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ

А.В. Кривандин*, А.Б. Соловьева**, Н.Н.Глаголев**, О.В. Шаталова*, С.Л.Котова**, В.Е.Беляев**)

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Показано, что обработка этиленгликолем (ЭГ) более чем в два раза повышает квантовый выход реакции фотоокисления антрацена, катализируемой перфторированными сульфокатионитовыми мембранами (ПСМ), содержащими тетрафенилпорфирин (ТФП).

По данным рентгеновского дифракционного исследования обработка ЭГ вызывает наноструктурные перестройки в ПСМ. Структурные превращения в ПСМ под воздействием ЭГ интерпретированы как увеличение расстояния между полимерными бислоями и увеличение дисперсии этого расстояния, что приводит к увеличению толщины водных прослоек (нанополостей) в ПСМ.

Ключевые слова: мембраны, наноструктура, порфирины.

It was shown that the treatment using ethylene glycol increases the quantum yield of reaction of anthracene photooxidation catalyzed with tetraphenylporphyrin (TPP), immobilized on perfluorinated sulfocationic membranes (PSM), in more than two times.

The treatment with ethylene glycol resulted to nano-structural alterations in PSM, which was confirmed by X-ray diffraction data. Structural alterations in PSM resulted in ethylene glycol treatment were interpreted as an increasing of the space between polymeric bilayers and as an increasing the dispersion of the space, that resulted to increasing of the water interlayers (nano-caves) thickness in PSM.

Key words: membranes, nano-structure, porphyrins, photocatalysis.

1. Введение

ПСМ представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего сульфогруппу.

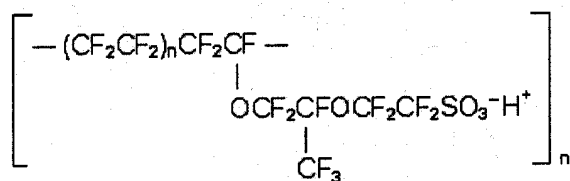


Рис. 1. Перфторированная сульфокатионитовая мембрана

Подобные мембраны широко используются в настоящее время в разнообразных электрохимических технологиях, в том числе в производстве хлора и каустической соды [1]. В последнее время их начинают использовать в качестве матриц для иммобилизации металлокомплексных катализаторов [2]. Это дает возможность разра-

батывать высокоэффективные мембранные процессы, позволяющие совмещать собственно каталитическое превращение с разделением конечных продуктов и реакционной смеси. Благодаря лабильной структуре фрагментов полимерной матрицы, обусловленной наличием гидрофобных (перфторированных) и гидрофильных (сульфокислотных) группировок в макромолекуле, активность таких катализаторов можно регулировать, меняя полярность растворителя. Одним из способов модификации структуры и свойств ПСМ как носителей является обработка их спиртами или гликолями. Для понимания молекулярных механизмов процессов, происходящих при такой обработке, мы провели рентгеновское дифракционное исследование строения ПСМ в зависимости от времени обработки ЭГ. Проанализировано влияние степени набухания порфиринсодержащих ПСМ на их каталитическую активность в фотоокислении антрацена.

2. Экспериментальная часть

В работе использовали перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК ("Пластполимер", Санкт-Петербург) в протонированной форме во влажном состоянии (набухшие в дистиллированной воде). Мембраны были получены экструзионным способом и имели толщину 120 мкм и обменную емкость 0,87 мг-экв/г, что соответствует эквивалентному весу (то есть весу полимера, приходящемуся на 1 эквивалент основания) 1150 г/экв. Обработку мембран ЭГ проводили, выдерживая их в ЭГ при 110⁰С заданное время с последующим промыванием в дистиллированной воде. Воздушно-сухие мембраны готовили высушиванием на воздухе при комнатной влажности и температуре (до постоянного веса мембран). Влажесодержание мембран определяли гравиметрически по разнице веса мембран во влажном и сухом состояниях.

Для иммобилизации использовали ТФП производства фирмы "Merck". Мембраны выдерживали в хлороформном растворе ТФП (1×10^{-3} М) в течение суток и потом промывали в хлороформе в аппарате Сокслета. Содержание иммобилизованного ТФП в мембранах составляло $(3 \div 10) \times 10^{-8}$ М/см². Реакцию фотоокисления антрацена (ч.д.а., 7×10^{-4} М) проводили в хлороформе кислородом воздуха в присутствии мембран с иммобилизованным ТФП. Освещение проводили в кварцевой кювете светом ртутной лампы ДРШ-1000-5 с фильтром ОС-14 ($\lambda > 580$ нм). Эффективность генерации синглетного кислорода определяли по квантовому выходу Ф(АО₂) фотосенсибилизированного окисления антрацена в эндоперекись. Величину Ф(АО₂) рассчитывали как отношение числа окисленных на линейном участке кинетической кривой молекул антрацена к числу квантов света, поглощенных иммобилизованным ТФП за это время. За кинетикой процесса следили по изменению концентрации антрацена, которую определяли по уменьшению оптической плотности полос поглощения антрацена в области 300-400 нм.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Specord M-40.

Измерение рентгеновского рассеяния мембранами МФ-4СК проводили на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [3]. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ29Cu с Ni-фильтром. Рентгеновский пучок фокусировался стеклянным зеркалом, коллимировался при помощи щелей и падал перпендикулярно плоскости мембран. Для предотвращения высушивания в процессе рентгеновской съемки мембраны находились в герметичной кювете с окнами из тонкой полимерной пленки. Экспериментальные кривые рентгеновского рассеяния для каждого образца мембран $I_s(S)$ исправляли на фоновое рассеяние $I_f(S)$, измеренное с кюветой без мембран. В результате этого получали «чистое» рассеяние образцом $I(S) = I_s(S)K_m - I_f(S)$, где K_m – коэффициент поглощения рентгеновского излучения образцом и $S = (2\sin\theta)/\lambda$ (θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, равная для CuK $_{\alpha}$ 0,1542 нм). Коллимационные искажения учитывали по методу [4]. Разложение дифрактограмм на отдельные составляющие и определение положения, ширины и высоты дифракционных максимумов проводили численными методами на ПК.

Для анализа наличия возможной текстуры в мембранах МФ-4СК были получены рентгенограммы воздушно-сухой мембраны в рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка и двумерной регистрацией дифракционной картины на рентгеновскую пленку (падение рентгеновского пучка перпендикулярно плоскости мембраны). Эти рентгенограммы показали, что структура в плоскости мембран МФ-4СК является изотропной.

3. Обсуждение результатов

Малоугловая и большеугловая дифрактограммы влажной мембраны МФ-4СК (мембраны набухшей в воде) показаны на Рис.2 (а и б).

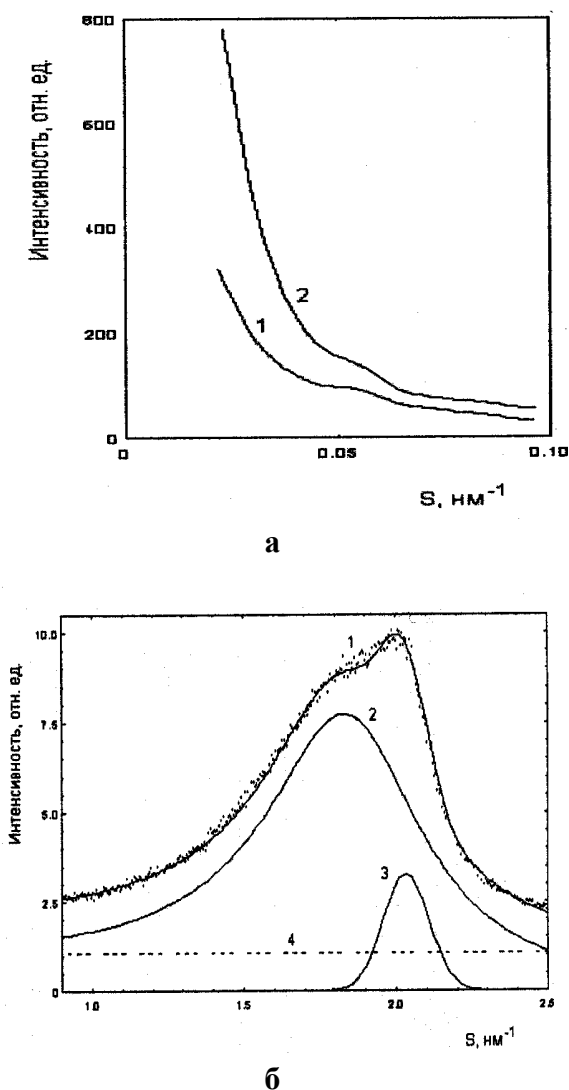


Рис. 2. Малоугловая (а) и большеугловая (б), кривая 1) дифрактограммы мембраны МФ-4СК набухшей в воде. Ось S на Рис.1а приведена в логарифмическом масштабе. На Рис.1б показано разложение экспериментальной дифрактограммы (1) на три составляющие: аморфный пик (2), кристаллический пик (3) и постоянную компоненту рассеяния (4)

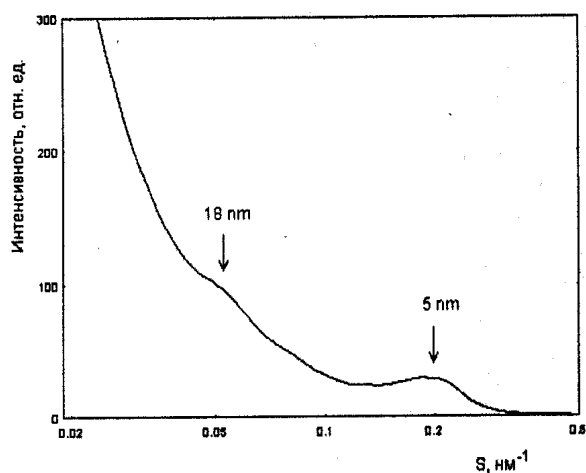
Малоугловая дифрактограмма мембраны МФ-4СК имеет два максимума при $S \approx 0,055 \text{ nm}^{-1}$ и $S \approx 0,2 \text{ nm}^{-1}$, соответствующие брэгговским расстояниям $d=1/S$ приблизительно 18 нм и 5 нм. Похожие малоугловые максимумы наблюдали для ПСМ ранее методом малоуглового рассеяния нейтронов [5] и методом рентгеновского малоуглового рассеяния [6-13]. Первый максимум (18 нм) может быть отнесен (как и в случае других аморфно-кристаллических полимеров) к рассеянию на чередующихся кристаллитах и аморфных областях. Второй максимум (5 нм)

связан с существованием кластеров иономерных групп (ионных кластеров) в ПСМ [5-7]. Низкая интенсивность первого максимума соответствует низкой кристалличности ПСМ с эквивалентным весом 1150 г/экв (кристалличность ПСМ растет с увеличением эквивалентного веса [6, 7]).

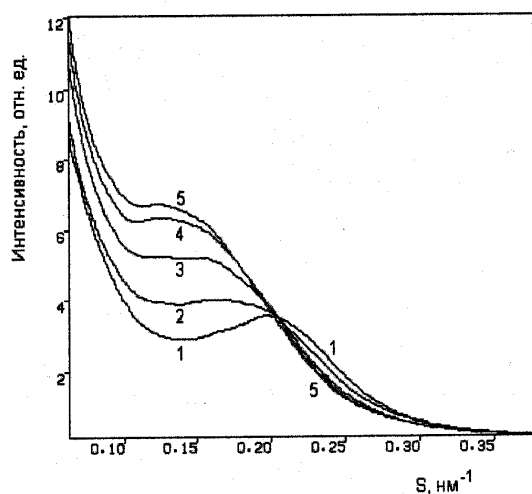
Большеугловая дифрактограмма мембраны МФ-4СК (Рис.1б) содержит широкий несимметричный дифракционный максимум сложной формы с центром при $S \approx 1,9 \text{ nm}^{-1}$. Этот максимум может быть разложен на два дифракционных максимума (Рис.1б, кривые 2 и 3), которые приписывают дифракции на аморфных и кристаллических частях ПСМ [6, 7]. Степень кристалличности (содержание кристаллической части) в мембране МФ-4СК, оцененная по большеугловой дифрактограмме, оказалась равной ~10%. Такое значение степени кристалличности, так же как и вид большеугловой дифрактограммы на Рис.1б, соответствуют результатам рентгеновского дифракционного анализа мембран Nafion того же эквивалентного веса [6, 7, 11].

Обработка ЭГ не влияет заметно на вид большеугловой дифрактограммы мембраны МФ-4СК как во влажном, так и в сухом состояниях. Следовательно, такая обработка не оказывает существенного влияния на молекулярную структуру этой мембраны и степень ее кристалличности.

В области малых углов рассеяния обработка ЭГ приводит к значительным изменениям дифракционной картины мембраны МФ-4СК (Рис.2а, б). В результате такой обработки сильно возрастает интенсивность малоуглового рассеяния (Рис.2а), что свидетельствует об увеличении неоднородности электронной плотности в образце [14]. Такое увеличение неоднородности электронной плотности в мембранах МФ-4СК может быть связано, например, с увеличением количества и размера микрополостей, заполненных растворителем, или с увеличением различий в средней электронной плотности между этими полостями и окружающей их полимерной матрицей.



а



б

Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы мембраны МФ-4СК до и после обработки ЭГ: **а** – начальный участок с первым дифракционным максимумом до (1) и после обработки ЭГ в течение 9 мин (2); **б** – область второго дифракционного максимума до (1) и после обработки ЭГ в течение 0,5, 2, 9 и 30 мин (2,3,4,5 соответственно)

Положение и интенсивность первого малоуглового максимума при $S \approx 0,055 \text{ нм}^{-1}$ после обработки мембран ЭГ практически не меняются (Рис. 3а). Это показывает, что ЭГ не влияет на характер укладки кристаллитов в мембранах МФ-4СК. По-видимому, ЭГ не проникает в межкристаллитные аморфные прослойки.

Наибольший эффект воздействия ЭГ на структуру мембраны МФ-4СК проявляется в области второго малоуглового максимума при $S \approx 0,2 \text{ нм}^{-1}$ (Рис. 3б). В результате обработки ЭГ этот максимум значительно смещается в об-

ласть малых углов. Это свидетельствует об изменениях под воздействием ЭГ упорядоченной наноструктуры мембраны, связанной с ионными кластерами. Судя по дифрактограммам на Рис. 2б, основная часть структурных перестроек мембраны МФ-4СК происходит уже через 2 мин ее обработки ЭГ. Через 9 мин обработки ЭГ эти перестройки практически достигают своего насыщения, так как дальнейшее увеличение времени обработки в ЭГ приводит лишь к незначительным дополнительным изменениям дифракционной картины (Рис. 2б, кривые 4, 5). Через 5 месяцев для мембраны МФ-4СК, обработанной ЭГ, была получена такая же дифрактограмма, как сразу же после обработки ЭГ. Следовательно, изменения структуры мембраны МФ-4СК под воздействием ЭГ являются стабильными во времени. Эти изменения сохраняются, по крайней мере, частично, и после высушивания мембраны МФ-4СК.

Для интерпретации структурных перестроек мембраны МФ-4СК под воздействием ЭГ мы использовали слоевую модель строения ПСМ [9, 10, 15]. Согласно этой модели, бислои скелетных цепей политетрафторэтилена с сополимерными перфторвинилэфирными боковыми цепями разделены водными слоями, причем боковые цепи сополимера с иономерными группами на концах простираются внутрь этих водных слоев, и ионные кластеры образуются на каждой стороне полимерного бислоя (Рис.4).

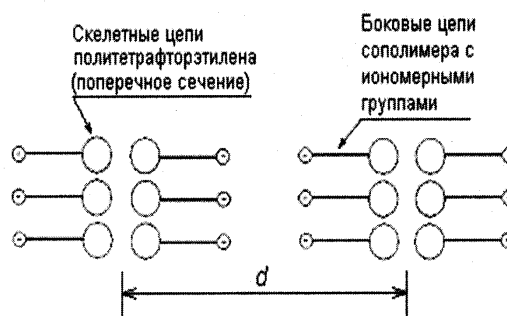


Рис. 4. Слойная модель строения перфторированной иономерной мембраны

В рамках этой модели брэгговское расстояние $d=(S_{\text{max}})^{-1}$, рассчитанное по положению дифракционного максимума S_{max} на Рис. 2б, дает оценку среднего периода повторяемости поли-

Таблица 1. Зависимость некоторых параметров влажной мембраны МФ-4СК от времени τ ее обработки ЭГ: d и Δ – брэгговское расстояние и относительная ширина второго малоуглового максимума, W – содержания воды в мембране, $\Phi(\text{AO}_2)$ – квантовый выход фотоокисления антрацена, катализируемого ТФП, иммобилизованным на мембране после ее обработки ЭГ

τ , мин	d , нм	Δ	W (масс. %)	$\Phi(\text{AO}_2) \times 10^{-5}$
0 (необработанная)	5,0	0,52	22	5,2
0,5	5,6	0,68	26	12,3
2	6,3	0,80	31	10,6
9	6,7	0,81	35	12,7
30	6,7	0,85	31	9,1

мерных бислоев в мембране МФ-4СК, а относительная ширина этого максимума $\Delta = \Delta_S / S_{\max}$ характеризует степень упорядоченности полимерных бислоев (Δ_S – интегральная ширина максимума). Значения d и Δ для мембраны МФ-4СК в зависимости от времени обработки ЭГ приведены в таблице 1. Эти значения дают количественное представление о динамике структурных перестроек в мембране МФ-4СК под воздействием ЭГ.

Динамика структурных перестроек мембраны МФ-4СК под воздействием ЭГ как видно из значений d и Δ коррелирует с увеличением содержания воды в мембране и с квантовым выходом фотоокисления антрацена, катализируемого тетрафенилпорфирином, иммобилизованным на мембране МФ-4СК (Табл.1).

Заметим, что иммобилизация ТФП на мембране МФ-4СК, обработанной ЭГ, позволяет получить более эффективную фотокаталитическую систему по сравнению с необработанной мембраной. Весьма вероятно, что это связано с большей доступностью ТФП для субстрата в обработанной мембране, вызванной структурными перестройками этой мембраны.

Из таблицы 1 видно, что в результате обработки ЭГ средний период повторяемости полимерных бислоев в мембране МФ-4СК возрастает от 5 до 6,7 нм. При этом существенно увеличивается Δ , что говорит об ухудшении упорядоченности полимерных бислоев. Из молекулярных размеров и результатов рентгеновского малоуглового исследования раствора ПСМ [15] следует, что толщина m полимерного бислоя

ПСМ вместе с боковыми цепями составляет около 3 нм. Используя это значение толщины и значения d для среднего периода повторяемости полимерных бислоев в мембране (Табл. 1), можно получить оценку ширины w водных слоев (ионных каналов) в мембране МФ-4СК как $w = d - m$. Такая оценка показывает, что толщина водных слоев составляет около 2 нм в необработанной мембране и около 3,7 нм в мембранах, обработанных ЭГ в течение 9÷30 мин.

4. Выводы

Исследование методом рентгеновской дифракции показало, что вымачивание перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК в ЭГ при 110 °С вызывает быстрые и стабильные перестройки их наноструктуры, в то время как их молекулярная структура остается практически неизменной. Анализ дифракционных данных с использованием слоевой модели строения ПСМ показал, что такая обработка мембран МФ-4СК увеличивает толщину водных слоев (ионных каналов) в ионных кластерах этих мембран. Этот вывод согласуется с увеличением содержания воды в мембранах МФ-4СК после их обработки ЭГ. Рост квантового выхода фотоокисления антрацена, катализируемого ТФП, иммобилизованным на мембранах МФ-4СК после их обработки ЭГ, можно объяснить большей доступностью ТФП для субстрата благодаря расширению ионных каналов при набухании мембран в ЭГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Грант МНТЦ № 1592)

Литература

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. -М.: Химия,1988.-252с.
2. Solovieva A.B., Lukashova E.A., Vorobiev A.V. and Timashev S. F. Polymer sulfofluoride films as carriers for metalloporphyrin catalysts. // *React. Polym.* –1991. -№ 16-Р.9-14.
3. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В. и др. Автоматизированный однокоординатный детектор рентгеновского излучения. // *Приб. и техн. экспер.* –1995. -№ 2-С.172-178.
4. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. Учет коллимационной поправки при рассеянии рентгеновых лучей под малыми углами. Случай конечных размеров щелей. // *Кристаллогр.*–1966.-№ 11-С.159-164.
5. Roche E. J., Pineri M., Duplessix R. and Levelut A. M. Small-angle scattering studies of Nafion membranes. // *J. Polymer Sci.*-1981.-№ 19-Р.1-10.
6. Gierke T.D., Munn G.E. and Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. // *J. Polymer Sci.*- 1981.-№ 19-Р.1687-1691.
7. Fujimura M., Hashimoto T. and Kawai H. Small-angle scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. // *Macromol.*-1981.-№ 14-Р.1309-1314.
8. Fujimura M., Hashimoto T. and Kawai H. Small-angle scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. // *Macromol.*-1982.-№ 15.-Р.136-140.
9. Озерин А.Н., Ребров А.В., Тимашев С.Ф. и др. Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки. // *Высокомол. соед.*-№ 28.–С.254-257.
10. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н. и др. Влияние низкомолекулярных фракций на структуру перфторированной сульфокатионитовой ионообменной мембраны. // *Высокомол. соед. Сер. “А”*-1986.-С.2303-2307.
11. Halim J., Buchi F. N., Haas O. et al. Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. // *Electrochim. Acta.*-1994.-№ 19.Р.1303-1308.
12. Halim J. and Scherer G. G. Characterization of recast Nafion films by small- and wide X-ray scattering. // *Macromol. Chem. Phys.*- 1994.-№ 195.-Р.3783-3788.
13. Haubold H.-G., Vad Th., Jungbluth H., Hiller P. Nano structure of Nafion: a SAXS study.// *Electrochim. Acta.*-2001.-№ 46.-Р.1559-1564.
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.-М.: Наука,1986.-250с.
15. Ребров А.В., Озерин А.Н., Свергун Д.И. и др. Изучение агрегации макромолекул перфторсульфированного иономера в растворе методом малоуглового рентгеновского рассеяния. // *Высокомол. соед., Сер. “А”*-1990.-№ 32.-Р.1593-1598.