

---

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

*А.В. Кривандин\**, *С.Л. Котова\*\**, *А.Б. Соловьева\*\**,  
*О.В. Шаталова\**, *Н.Н. Глаголев\*\**

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

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

Методами рентгеновской большеугловой и малоугловой дифракции проведено исследование структуры перфторированных сульфокатионитовых мембран (ПСМ) с иммобилизованным тетрафенилпорфирином (ТФП). Результаты показывают, что иммобилизованный ТФП не образует в ПСМ кристаллической фазы и не изменяет существенно структуру ПСМ. Следовательно, после иммобилизации ТФП мембранные свойства ПСМ должны сохраняться, что позволяет использовать такие системы для разработки мембранных каталитических процессов. Вместе с тем показано, что иммобилизация ТФП на ПСМ приводит к небольшому, но воспроизводимому, сдвигу малоуглового рефлекса (брэгговское расстояние  $\sim 4.5$  нм) без изменения его ширины. Это свидетельствует о том, что иммобилизованный ТФП локализован вблизи сульфогрупп в ионных каналах, охватывающих весь объем перфторированного сополимера. Вывод о том, что ТФП распределен в большей части объема ПСМ, подтвержден микроскопическим исследованием поперечных срезов ПСМ с иммобилизованным ТФП.

*Ключевые слова:* мембрана, порфирин, структура.

The structure of perfluorinated sulfocationic membranes (PSM) with immobilized tetraphenylporphyrin (TPP) was studied by wide-angle and small-angle X-ray diffraction methods. Results obtained show that immobilized TPP does not form a crystalline phase in PSM and does not alter essentially the structure of PSM. Therefore membrane properties of PSM should remain unchanged after the immobilization of TPP, and this enables to use such systems for the elaboration of membrane catalytic processes. At the same time it was shown that immobilization of TPP on PSM caused a small but reproducible shift of the small-angle X-ray diffraction maximum (bragg distance  $\sim 4.5$  nm) without change of its width. This implies that immobilized TPP is localized in the ionic channels in the vicinity of the sulfo groups and distributed in the bulk volume of PSM. The conclusion that TPP was distributed in the bulk volume of PSM was confirmed by the light microscopic study of the cross sections of PSM with immobilized TPP.

*Key words:* membrane, porphyrin, structure.

## 1. Введение

ПСМ представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего боковые сульфогруппы [1, 2]. Для этих мембран характерно микрофазное разделение и упорядоченная наноструктура, о которой свидетельствует дифракционный максимум (брэгговское расстояние  $\sim 4\div 5$  нм) на малоугловых дифрактограммах ПСМ [3].

Нами была показана возможность использования ПСМ в качестве матриц для иммобилизации безметалльных порфиринов и их металлокомплексов, являющихся эффективными катализаторами процессов фото- и темнового окис-

ления непредельных углеводородов [4]. В частности, были получены фотокаталитические системы на основе тетрафенилпорфирина (ТФП) и его производных, содержащих концевые аминогруппы. Такие гетерофазные каталитические системы весьма перспективны, так как позволяют разрабатывать мембранные процессы, совмещающие каталитическое превращение с разделением конечных продуктов и реакционной смеси.

В данной работе методами рентгеновского дифракционного анализа проведено исследование структурного состояния ТФП, иммобилизованного в ПСМ, и влияния ТФП на структуру ПСМ. Полученные результаты будут использо-

ваны для повышения эффективности мембранных катализаторов.

## 2. Экспериментальная часть

Использовали ПСМ МФ-4СК ("Пластполимер", Санкт-Петербург), полученные экструзионным методом. Мембраны имели толщину 120 мкм и обменную емкость 0,87 мг-экв/г. До использования в экспериментах мембраны находились в  $H^+$ -форме и хранились набухшими в воде (исходное состояние мембран). Для иммобилизации ТФП ("Merck", США) мембраны кипятили 30 мин в растворах ТФП в диоксане при разной концентрации ТФП. За это время раствор ТФП обесцвечивался, а мембраны окрашивались в зеленый цвет, то есть происходила практически полная иммобилизация ТФП из раствора на ПСМ. Расчетная концентрация ТФП в мембранах составляла от  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> до  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. После иммобилизации ТФП мембраны отмывали в дистиллированной воде и использовали в рентгеновском дифракционном эксперименте набухшими в воде при малоугловых измерениях и в воздушно-сухом состоянии при большеугловых измерениях. В качестве контрольной мембраны использовали мембрану, обработанную кипячением в диоксане без ТФП и затем отмытую дистиллированной водой.

Рентгеновское дифракционное исследование мембран проводили в области малых и больших углов рассеяния на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором [5] как описано в [2, 3]. Дифрактограммы поликристаллического ТФП измеряли как в [6]. На приведенных ниже дифрактограммах по оси абсцисс отложен модуль дифракционного вектора  $S = (2\sin\theta)/\lambda$ , где  $\theta$  – половина угла рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (для  $CuK_{\alpha}$   $\lambda=0.1542$  нм).

При обработке малоугловых дифрактограмм мембран вычитали фоновое рассеяние, измеренное без мембран [2], вводили коллимационную поправку по методу [7] и затем интенсивность рассеяния, как в [3], умножали на  $S^2$  (поправка Лоренца). После этого определяли положение центра тяжести дифракционных пиков  $S_{max}$  и ширину этих пиков  $\Delta$  на их полувысоте. С этой целью интенсивность рассеяния

$I(S)$  на интервале  $S$ , содержащем малоугловые пики, аппроксимировали по формуле

$$I(S) = I_{max} \left[ 1 + \frac{4(S - S_{max})^2}{\Delta^2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

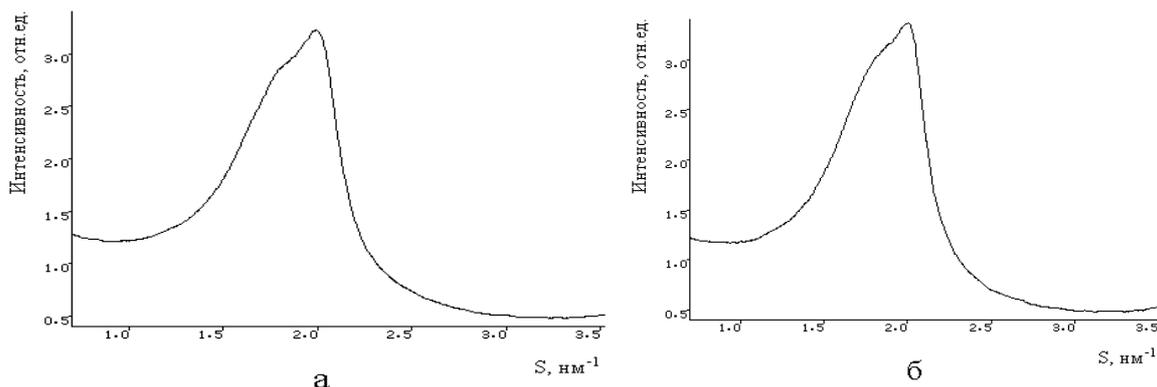
в которой  $I_{max}$ ,  $S_{max}$  и  $\Delta$  – параметры, определяемые в результате такой аппроксимации.

Хорошо известно, что полимерные мембраны, полученные экструзионными методами, часто имеют текстуру (преимущественную ориентацию полимерных цепей), которая обязательно должна учитываться при проведении рентгеновского дифракционного эксперимента и анализе результатов. Поэтому был проведен анализ наличия возможной текстуры в мембранах МФ-4СК. Для этого использовали большеугловые рентгенограммы, полученные фотометодом при точечной коллимации рентгеновского пучка, и малоугловые дифрактограммы, полученные при разных углах поворота мембраны (падение рентгеновского пучка перпендикулярно плоскости мембраны). Результаты такого анализа показали отсутствие текстуры в плоскости мембран МФ-4СК.

## 3. Результаты

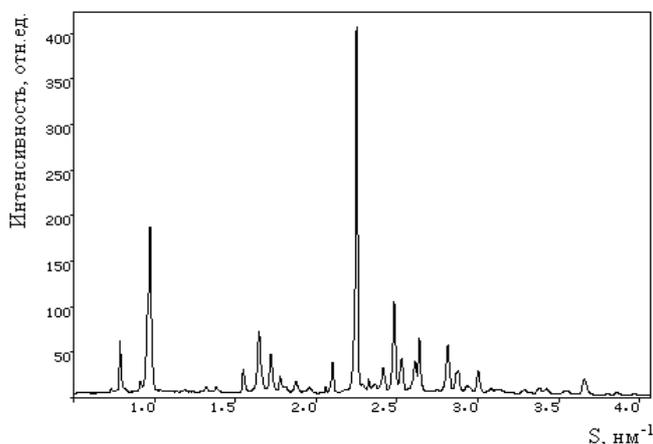
### Дифракция в области больших углов

На рис. 1а показана большеугловая дифрактограмма воздушно-сухой мембраны МФ-4СК, содержащей  $6.67 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> иммобилизованного ТФП. Эта дифрактограмма содержит широкий несимметричный дифракционный пик, характерный для дифрактограмм ПСМ [2, 3, 8]. Концентрация иммобилизованного ТФП в мембране, равная  $6.67 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>, для которой приведена дифрактограмма на рис. 1, является максимальной для исследованных нами мембран. Для всех воздушно-сухих мембран с меньшей концентрацией иммобилизованного ТФП, а также для контрольной мембраны без ТФП, большеугловые дифрактограммы были очень похожи на дифрактограмму, приведенную на рис. 1. Положение и форма дифракционного пика на всех этих дифрактограммах были одинаковыми. Дифрактограмма контрольной воздушно-сухой мембраны без ТФП приведена на рис. 1б.



**Рис. 1.** Большеугловые дифрактограммы воздушно-сухой мембраны МФ-4СК, содержащей  $6.7 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> ТФП (а), и контрольной мембраны МФ-4СК без ТФП (б).

Большеугловая дифрактограмма поликристаллического ТФП (рис. 2) содержит узкие дифракционные линии высокой интенсивности, характерные для кристаллического вещества. Дифракционные линии поликристаллического ТФП лежат в той же области дифракционного поля, в которой измерялись большеугловые дифрактограммы мембран МФ-4СК (рис. 1). Анализ соотношения интенсивности дифракционных линий поликристаллического ТФП и дифракционного пика мембраны МФ-4СК показывает, что если бы ТФП, содержащийся в мембране, находился в поликристаллическом состоянии, то на дифрактограмме такой мембраны наблюдались бы наиболее сильные из дифракционных линий поликристаллического ТФП. Однако на дифрактограмме мембраны МФ-4СК с иммобилизованным ТФП таких линий нет (рис. 1а). На основании этого можно заключить,



**Рис. 2.** Большеугловая дифрактограмма поликристаллического ТФП.

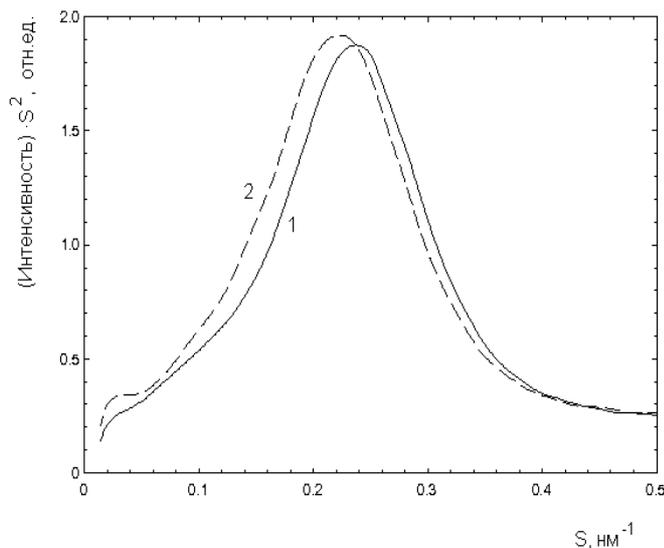
что иммобилизованный ТФП не образует в ПСМ кристаллической фазы.

Дифракционный пик на большеугловых дифрактограммах мембран МФ-4СК (рис. 1) обусловлен укладкой скелетных полимерных цепей в аморфных и кристаллических частях ПСМ [2, 3, 8, 9]. Поскольку положение и форма этого пика не меняются после иммобилизации ТФП, то можно сделать вывод, что иммобилизованный ТФП не влияет на укладку полимерных цепей в ПСМ. Судя по этому, иммобилизованный ТФП не локализуется в полимерной матрице ПСМ. Можно полагать, что ТФП иммобилизован на ионообменных группах в ионных каналах ПСМ. Результаты рентгеновского малоуглового дифракционного анализа подтверждают это предположение.

#### *Дифракция в области малых углов*

На рис. 3 показаны малоугловые дифрактограммы набухшей в воде мембраны МФ-4СК, содержащей  $4.6 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> иммобилизованного ТФП (кривая 1) и контрольной мембраны без ТФП (кривая 2). Эти дифрактограммы приведены после вычитания фонового рассеяния, введения коллимационной поправки и умножения интенсивности на  $S^2$  (см. экспериментальную часть).

Дифрактограммы на рис. 3 очень похожи. Они содержат дифракционный пик (рефлекс) с центром вблизи  $S=0.22 \text{ nm}^{-1}$ , который для мембраны с иммобилизованным ТФП немного сдвинут вправо по сравнению с



**Рис. 3.** Малоугловые дифрактограммы набухших в воде мембран МФ-4СК (проведено вычитание фонового рассеяния, введена коллимационная поправка и интенсивность умножена на  $S^2$ ).

1 – мембрана, содержащая  $4.6 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> иммобилизованного ТФП.

2 – контрольная мембрана без ТФП.

контрольной мембраной без ТФП. На дифрактограммах мембран с более высокой концентрацией иммобилизованного ТФП сдвиг дифракционного пика по сравнению с контрольной мембраной еще меньше, чем на дифрактограмме мембраны с ТФП, приведенной на рис. 3.

Дифракционный пик вблизи  $S=0.22 \text{ nm}^{-1}$  (рис. 3) характерен для малоугловых дифрактограмм ПСМ [2, 3, 8, 9]. Он связан с существованием в ПСМ ионообменных групп [9] и свидетельствует об упорядоченной наноструктуре ПСМ. Детальная картина наноструктуры этих мембран до сих пор не ясна. Согласно одной из моделей структурной организации ПСМ [9] скелетные цепи политетрафторэтилена уложены в ПСМ в виде бислоев, а боковые цепи сополимера с ионообменными группами на концах простираются наружу с каждой стороны такого бислоя. При этом ионные каналы лежат между полимерными бислоями и также имеют вид слоев. Для такой модели строения ПСМ брэгговское расстояние  $D=1/S$ , определенное по положению центра дифракционного пика при  $S=0.2 \text{ nm}^{-1}$  дает оценку среднего периода повторяемости полимерных бислоев в мембране (среднего расстояния между центрами соседних бислоев).

В табл. 1 приведены значения положения центра тяжести малоуглового рефлекса  $S_{\text{max}}$ , брэгговского расстояния  $D=1/S_{\text{max}}$  и ширины этого рефлекса на полувысоте  $\Delta$  для набухших в воде мембран МФ-4СК, содержащих разное количество иммобилизованного ТФП, а также для контрольной мембраны без ТФП. Из табл. видно, что для всех исследованных мембран с иммобилизованным ТФП наблюдается небольшой сдвиг малоуглового рефлекса в сторону увеличения значений  $S$ . Сдвиг рефлекса уменьшается с увеличением в мембране содержания иммобилизованного ТФП (табл.). Брэгговское расстояние при таком сдвиге рефлекса изменяется очень незначительно, примерно от 4.5 нм до 4.3÷4.4 нм (таблица). Ширина малоуглового рефлекса при его сдвиге не увеличивается (таблица). Таким образом, результаты рентгеновского малоуглового исследования, также как и

результаты рентгеновской большеугловой дифракции, показывают, что при иммобилизации

Параметры малоуглового рефлекса для набухших в воде мембран МФ-4СК, содержащих разное количество иммобилизованного ТФП, и контрольной мембраны без ТФП.

Содержание ТФП в мембране, моль/см <sup>2</sup>	$S_{\text{max}}, \text{ nm}^{-1}$	$D, \text{ nm}$	$\Delta, \text{ nm}^{-1}$
Без ТФП	0.221	4.53	0.161
$4.2 \cdot 10^{-6}$	0.234	4.27	0.158
$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.232	4.30	0.159
$2.15 \cdot 10^{-5}$	0.227	4.40	0.159
$4.6 \cdot 10^{-5}$	0.226	4.43	0.161

$S_{\text{max}}$  – положение центра рефлекса,

$D=(S_{\text{max}})^{-1}$  – брэгговское расстояние,

$\Delta$  – ширина рефлекса на полувысоте.

Значения  $S_{\text{max}}$  и  $\Delta$  получены в результате аппроксимации дифрактограмм на интервале  $0.05 \text{ nm}^{-1} < S < 0.4 \text{ nm}^{-1}$  по формуле (1).

ТФП на мембраны МФ-4СК их структура практически не меняется по сравнению с контрольными мембранами без ТФП. Поэтому, мембранные свойства ПСМ после такой иммобилизации ТФП должны сохраняться. Следовательно, иммобилизация ТФП на ПСМ по использованной методике не должна влиять на мембранные свойства ПСМ, что позволяет использовать такие системы для разработки мембранных каталитических процессов.

Рассмотрим теперь подробнее, какие выводы можно сделать на основании небольшого сдвига малоуглового рефлекса, который наблюдается после иммобилизации на мембранах ТФП (рис. 3, табл.). При этом будем использовать слоевую модель строения ПСМ [9]. Как видно из табл., в результате иммобилизации ТФП на мембранах брэгговское расстояние  $D$  уменьшается на  $2 \div 6 \%$ . Это свидетельствует о сближении полимерных бислоев на  $0.1 \div 0.2$  нм, которое должно приводить к небольшому уменьшению ширины ионных каналов в ПСМ. Такое изменение структуры ПСМ, по видимому, происходит в результате взаимодействия молекул ТФП с ионообменными группами ПСМ, поскольку иммобилизованный ТФП локализован в ионных каналах ПСМ вблизи ионообменных групп. В пользу этого предположения свидетельствует переход ТФП при иммобилизации на ПСМ в протонированную форму [10]. Уменьшение сдвига малоуглового рефлекса при увеличении концентрации ТФП в мембране (табл.), возможно, связано с процессами агрегации молекул ТФП [11], характерными для порфиринов в водных и неводных средах.

При сдвиге малоуглового рефлекса в результате иммобилизации ТФП ширина этого рефлекса не увеличивается (рис. 3, табл.). На основании этого можно сделать вывод, что иммобилизованный ТФП распределен в большей части объема ПСМ, а не локализован только в какой-то части ПСМ, например, в поверхностном слое. Действительно, если бы иммобилизованный ТФП занимал только часть объема ПСМ, то наблюдаемый малоугловой рефлекс являлся бы суммой малоугловых рефлексов с измененным положением, соответствующим областям ПСМ с ТФП, и исходного малоуглового рефлекса, соответствующего областям ПСМ без ТФП. В этом случае следовало бы ожидать

увеличения ширины наблюдаемого малоуглового рефлекса. Поскольку этого не происходит (ширина малоуглового рефлекса для мембран с ТФП не увеличивается), мы приходим к выводу, что иммобилизованный ТФП распределен в большей части объема ПСМ.

С целью проверки вывода о распределении ТФП в объеме ПСМ мы провели методом световой микроскопии исследование поперечных срезов мембран МФ-4СК, содержащих иммобилизованный ТФП. Для этого мембраны заливали парафином и делали их срезы на микротоме. Поскольку сами мембраны МФ-4СК бесцветные, а иммобилизованный ТФП имеет зеленый цвет, то по распределению окраски в поперечных срезах мембран можно судить о распределении ТФП по толщине мембран. Результаты проведенного исследования показали, что иммобилизованный ТФП распределен в объеме ПСМ, а не локализован в их приповерхностном слое. Таким образом, был подтвержден вывод, сделанный на основании данных рентгенографического анализа.

#### 4. Выводы

1. Иммобилизованный ТФП не образует в ПСМ кристаллической фазы.
2. Структура ПСМ в результате иммобилизации ТФП существенно не изменяется. Следовательно, мембранные свойства ПСМ после такой иммобилизации ТФП должны сохраняться.
3. Иммобилизация ТФП приводит к небольшому сдвигу малоуглового рефлекса без увеличения его ширины. Это свидетельствует о локализации иммобилизованного ТФП в ионных каналах в большей части объема ПСМ.

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

#### Литература

1. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия. 1988.
2. Кривандин А.В., Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Шаталова О.В., Котова С.Л., Беляев В.Е.. Влияние наноструктурных перестроек в перфторированных сульфокатионитовых мембранах на фотокаталитическую активность иммобилизованных порфири-

- нов. // Мембраны. 2003. №1(17). С.16-21.
3. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L.* Structure alterations of perfluorinated sulfocationic membranes under the action of ethylene glycol (SAXS and WAXS studies). // *Polymer*. 2003. V.44. P.5789-5796.
  4. *Solov'eva A.B., Lukashova E.A., Vorobiev A.V., Timashev S.F.* Polymer sulfofluoride films as carriers for metalloporphyrin catalysts. // *Reactive Polymers*. 1992. V.16. P.9-17.
  5. *Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П.* Автоматизированный однокоординатный детектор рентгеновского излучения. // *Приборы и техника эксперимента*. 1995. Т.2. С.172-177.
  6. *Кривандин А.В., Белкина Н.В., Соловьева А.Б., Шаталова О.В.* Термоиндуцированные превращения поликристаллических металлопорфиринов. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т.72, №.2, С.214-217.
  7. *Щедрин Б.М., Фейгин Л.А.* Учет коллимационной поправки при рассеянии рентгеновых лучей под малыми углами. Случай конечных размеров шелей. // *Кристаллография*. 1966. Т.11. С.159-163.
  8. *Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H.* Small-angle scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. // *Macromolecules*. 1981. V.14 P.1309-1315.
  9. *Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.Н., Боговцева Л.П., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф.* Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки. // *Высокомолекулярные соединения*. 1986. Т.А28. С.254-259.
  10. *Андреанов В.Г., Малкова О.В., Березин Д.Б.* Кислотно-основные свойства порфиринов. В кн.: *Успехи химии порфиринов*. С.-Петербург: НИИ химии СПбГУ. 2001. Т.3. С.107
  11. *Соловьева А.Б., Лукашова Е.А., Иванова А.И., Вольфсон С.А.* Концентрационные эффекты при каталитическом действии металлопорфиринов в неводных средах. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1989. №6. С.1242-1247.