

X-射线小角光散射 (SAXS) 研究全氟磺酸树脂中空纤维膜中的离子簇结构*

蒋歧康 周征龙 武秀阁 余木火

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200051)

徐以霜 马敬骥

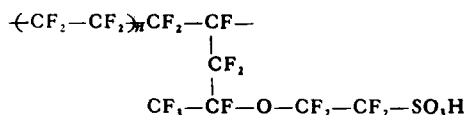
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 邮政编码: 200032)

摘 要

本文用 SAXS (Small Angle X-ray Scattering) 方法对全氟磺酸树脂中空纤维膜中的离子簇结构进行了研究。在散射角 $2\theta = 2^\circ$ 左右, 出现由离子簇产生的散射峰; 并就离子交换容量、不同阳离子形式、含水量及不同拉伸等对离子簇散射峰位的影响进行了研究讨论。并计算了有关离子簇半径和每个离子簇中的离子数目。

关键词 全氟磺酸、中空纤维膜、离子簇

全氟磺酸 (Siocion-H) 离子交换树脂, 化学结构为:



作为离子聚合物的一种, 是 60 年代在美国发展起来的一种功能高分子。由于它具有易于加工、强度高、耐酸碱腐蚀、化学和热稳定性好, 以及有非常优异的离子选择性等特殊性能。因而用途广泛, 国内外竞相开展研究并发展了多种应用^[1,2], 并开发制成了全氟磺酸中空纤维膜。

有关含磺酸基团的高聚物结构, 以及全氟磺酸树脂膜的研究, 尽管国外文献中有一些报道, 但都是将平板膜作为研究对象的。由于全氟磺酸中空纤维的制造工艺和平板膜的制法有很大的差别; 而对于纺丝制成中空纤维的全氟磺酸的结构, 国内外报道甚少。本文采用 SAXS 技术对 Siocion 中空纤维中的离子簇结构进行了研究分析, 并在理论上和实验中进行了推导和探讨。

实 验 部 分

将各种交换容量的 H 型 Siocion 中空纤维, 以及交换容量为 0.86 毫克当量/克的 H、

* 1990 年 11 月 30 日收到; 系上海市自然科学基金资助项目;
曾在第五届全国氟化学会议上宣读, 上海, 1990 年 10 月

Na、K、Rb 型 Siocion 中空纤维,在日本理学公司的 Rigaku 3013 型 X-射线仪上进行 SAXS 测试: Cu 靶、Ni 滤波片,测试电压为 50kV; 管电流为 100mA,扫描速度为 0.5min。

将 70℃ 真空干燥 24 小时以上的 Siocion-H (或—M) 中空纤维定为标准干态纤维 (真空度为 $1.014 \times 10^5 \text{Pa}$)。

原理及计算方法

SAXS 散射是由于散射粒子电子密度与周围基质不同而引起的; 散射强度还与散射粒子形状、大小有关。根据 X-光小角散射基本原理, 散射强度的分布与散射体的粒度分布之间存在着一定的函数关系。一个半径为 R 的独立球形粒子, 其散射强度可以表达为:

$$I(h) = I_e(h) \cdot \rho^2 v^2(R) \cdot \varphi^2(hR) \quad (1)$$

$h = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ 2θ 为散射角; λ 为 X-光波长 (nm); $I_e(h)$ 为一个电子的散射强度

其中, $\overline{F^2(h)} = \rho^2 v^2(R) \cdot i(h) = \rho^2 \cdot v^2(R) \cdot \varphi^2(hR)$ 为球形粒子的形状因子。

而且

$$i(h) = \varphi^2(hR) = \left[3 \cdot \frac{\sin(hR) - hR \cos(hR)}{h^3 R^3} \right]^2 \quad (2)$$

那么在有粒度分布的散射体中, 半径为 $R + dR$ 的粒子数 dM 为:

$$dM(R) = N(R) \cdot dR \quad (3)$$

$N(R)$ 是粒度的数分布函数, M 为整个散射体系的总粒子数。

假设散射粒子间没有多重散射和相互作用, 则半径在 $R + dR$ 间的粒子对散射强度的贡献为:

$$dI(h) = I_e(h) \cdot \rho^2 N(R) \cdot v^2(R) \cdot \varphi^2(hR) \cdot dR \quad (4)$$

整个体系的总散射强度则为:

$$I(h) = I_e(h) \cdot \rho^2 \int_0^\infty N(R) \cdot v^2(R) \cdot \varphi^2(hR) \cdot dR \quad (5)$$

一般情况下, 由于体积分布(重量分布)函数 $W(R)$, 对于球形粒子, 与 $N(R)$ 之间存在:

$$W(R) = N(R) \cdot v(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 N(R) \text{ 关系}$$

这样(5)式可表达为:

$$\begin{aligned} I(h) &= I_e(h) \cdot \frac{4\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty R^3 \cdot W(R) \cdot \varphi^2(hR) \cdot dR \\ &= K \cdot \int_0^\infty W(R) \cdot R^3 \cdot \varphi^2(hR) \cdot dR \\ K &= \frac{4}{3} \pi \cdot I_e(h) \cdot \rho^2 \text{ 为常数} \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)为 X-光强度分布与散射体的粒度分布的函数式。

而 Kumar 和 Pineri^[3] 认为研究 X-光散射强度分布和粒度分布关系时, 散射粒子

间的多重散射和相互作用是主要的,不能忽略。相反,独立散射强度则较小,可以不计。这样,半径为 R 的球形粒子的散射强度为:

$$I(h) = I_1(h) + I_2(h)$$

$I_1(h)$ 为粒子独立散射强度,同(1)式。

$I_2(h)$ 为多重散射和相互作用的散射强度:

$$I_2(h) = I_1(h) \cdot N \cdot \rho^2 \cdot v(R) \varphi^2(hR) \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{v(R)} \cdot \int_0^\infty [1 - P(R, v(R))] \cdot \frac{\sin(hR)}{hR} \cdot 4\pi R^2 \cdot dr \right\} \quad (7)$$

根据 Born 和 Green^[4] 理论,上式可写成:

$$I_2(h) = I_1(h) \cdot N \cdot v_0^2 \rho^2 \frac{\varphi^2(hR)}{1 + 8 \frac{v_0}{v(R)} \cdot \varepsilon \varphi(2hR)} \quad (8)$$

v_0 为电子密度为 ρ 的散射体的体积。

式(8)即为忽略独立散射的散射强度和粒度分布的函数关系。

(8)式中 $I_1(h) \cdot N v_0^2 \rho^2$ 为常数。 $\frac{v_0}{v(R)}$ 可以由下式^[3]:

$$\frac{v_0}{v(R)} = \frac{\Delta V}{1 + \Delta V} + \frac{N_A \rho_F V_F}{EW(1 + \Delta V)} \quad (9)$$

求出。

ΔV 为聚合物溶胀后体积的增加分数: $\Delta V = \rho_F \cdot \Delta m / \rho_w$ 。

Δm 是聚合物溶胀后的重量增加分数, ρ_w 为溶胀剂的密度。

N_A 为 Avogadro 常数, EW 为含有一克当量的磷酸基团的聚合物克重, ρ_F 为聚合物的密度, V_F 为离子点 (Ionic Site) 的体积。对于 Siocion-H 树脂中空纤维膜, 其中的一 SO_3H 或一 SO_3Na 等基团的体积可近似用 H_2SO_4 的体积来代替。这样由密度为 $1.03\text{g}/\text{cm}^3$ 的 H_2SO_4 , 可以计算出其体积为 13.3nm^3 。对于 ΔV 值的确定, 把标准干态的纤维的 ΔV 作为 0; EW 值对盐型进行分子量的校正。如 H 型 $EW = 1200$, 则 N_A 型的 EW 值为 1222, K 型的 EW 值为 1238。

关于 Siocion 树脂中的离子簇 (Ionic Cluster) 大小的计算, 我们假设它是球形的。Hosemann 和 Bachi^[5], Marx^[6] 等曾指出, 对于均匀分布的散射点, 在 SAXS 散射曲线上, 出现散射峰所对应的布拉格距离 d , 与散射点的二维平均面积和三维的平均体积存在: $d = (A)^{1/2} = (V)^{1/3}$ 关系。

V 为散射点的平均体积。离子簇的体积可由(9)式求出, 其中用 V 代 $v(R)$ 。再由 $v_0 = \frac{4}{3} \pi R^3$ 求出离子簇的半径 R 。

而每个离子簇中的离子数 N_F 及每个离子簇中含水分子数目 N_w 可由下式^[7]求得:

$$N_F = \frac{N_A \rho_F \cdot V}{EW(1 + \Delta V)}$$

$$N_v = \frac{N_A \rho_p \cdot \Delta m \cdot V}{18(1 + \Delta V)}$$

V 为散射体的体积。

结 果 与 讨 论

图 1 为不同交换容量的 Siocion-H 中空纤维膜的 X-光小角散射 (SAXS) 图谱。图中可以看到在角度小于 1° 处有两个峰存在。Roche^[8] 和 Fujimura^[9] 等研究时也发现 SAXS 谱图中, 在小角度区有峰出现, 并把它归属为聚合物的结晶所致。如把聚合物熔融后骤冷, 再在同样条件下作 SAXS 扫描, 发现在小角度区(小于 1°)的峰消失。说明该峰

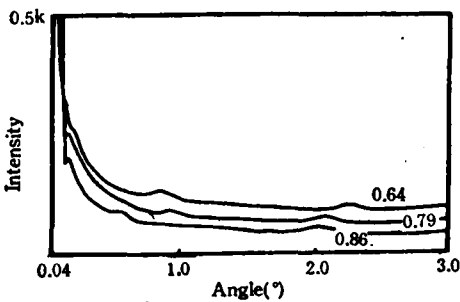


Fig. 1 Variation of small-angle X-ray scans for Siocion-H with various values of IEC

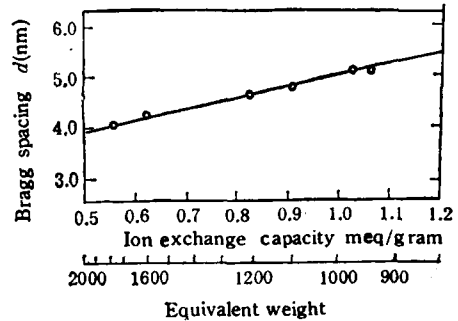


Fig. 2 Variation of small-angle Bragg spacing with ion exchange capacity of Siocion-H

确系 Siocion-H 中的结晶反射所致;而且小角度区出现两个峰与我们所作的 WAXD 研究结果中出现两个结晶峰是一致的。图 1 中还可以看到在散射角 $2\theta = 2^\circ$ 左右, 即布拉格距离 $d = 5\text{nm}$ 左右的地方有 SAXS 峰。这个峰与离子交换容量 (IEC) 有关, 为 Siocion-H 中的离子簇的散射峰。而且该峰峰位随着 Siocion-H 纤维的 IEC 的增加, 向小角度区移动, 即布拉格距离增大。该布拉格距离 d 与 Siocion-H 树脂的交换容量 (IEC $= 1000/EW$) 呈线性关系^[7], 见图 2。将 Siocion-H 树脂的 SAXS 与乙烯/甲基丙烯酸 (E/MA) 离子聚合物相比, 酸型 E/MA 离聚体在 SAXS 上不出现散射峰, 而酸型的 Siocion 则有散射峰。这是因为 Siocion-H 中, 离子交换基团为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是强酸型的, 在水中易于解离, 而在 SAXS 上显示出离子簇散射峰;而 E/MA 则不能, 须转化成盐型后才能在 SAXS 上看到离子簇的散射峰^[10]。

对于不同阳离子型的 Siocion 中空纤维的 X-光小角散射可从图 3 看到, 不同阳离子在小角度区。同样都有两个结晶所引起的峰。对于离子簇峰位, 随着阳离子半径增加而向大角度区移动, 即布拉格距离变小。我们以前做过不同阳离子型 Siocion 中空纤维的吸水性能^[11], 也发现随着阳离子半径的增加, 纤维的吸水速度减小。这说明, 阳离子半径增大, 尽管能使 Siocion 中离子簇的电子密度增加, 但也使它的亲水性能减小, 这样使得形成离子簇的离子数目减少。从图 3 中可以看到 Rb 型的 SAXS 图谱上, 除了有结晶散射峰出现之外, 在 $2\theta = 2^\circ$ 左右处则不出现明显的离子簇的散射峰。而 Ag 型 Siocion 中空纤维的 SAXS 散射峰出现在 $2\theta = 1.87^\circ$ 处, 有些异常。这可能是 Ag 的电子

密度比其它阳离子都高,使得 Ag 型 Siocion 中离子簇的电子密度增加占主导地位,而它的亲水性能减小处于劣势,从而使离子簇的半径以及形成离子簇的离子数目仍增大。

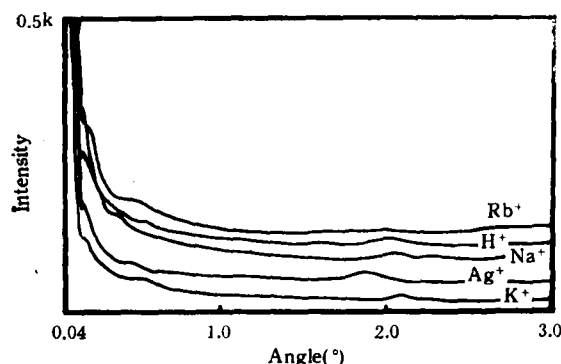


Fig. 3 Small-angle X-ray scans for Siocion with 0.86 meq/gram in various cation form

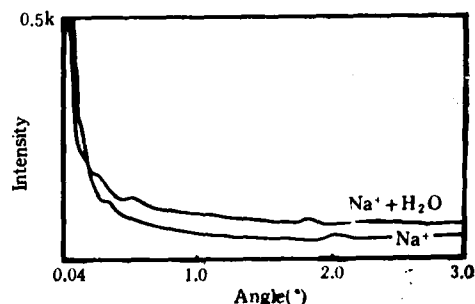


Fig. 4 Small-angle X-ray scans for Siocion-Na with 0.86 meq/gram in various water contents

Na 型 Siocion 中空纤维膜用沸水处理后,它的 SAXS 与干态的 Siocion-Na 纤维相比,沸水处理后的纤维中离子簇散射峰出现在更小的小角度区,见图 4,也即吸水后, Siocion-Na 形成了更大的离子簇,这与 Longworth 和 Vaughan^[12] 提出的模型一致,离聚物吸水后,更有利于离子簇的形成。

图 5 为不同拉伸倍数的 Siocion-H 中空纤维的 SAXS 曲线。从图中可以看到拉伸后的纤维,它的离子簇散射峰位往布拉格距离 d 减小的区域移动。这可能是拉伸使得参与形成离子簇的主链和部分离子离开聚集,离子簇中离子数目变小,电子密度差减少造成的,对于 E/MA 离聚体也有类似的结果^[10]。

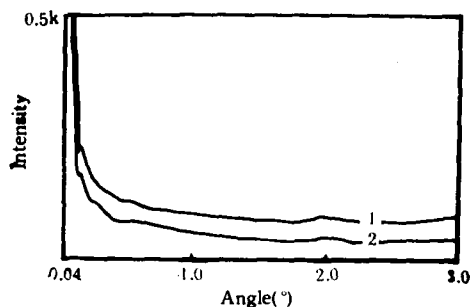


Fig. 5 Small-angle X-ray scans for 0.86 meq/gram Nafion-H with different drawing ratio:(1) H-form undrawn; (2) drawing ratio is 288%

对于不同交换容量、不同阳离子型、沸水处理前后以及不同拉伸倍数的 Siocion 中空纤维中离子簇的大小(半径 R 和体积 V),由实验数据进行了计算,结果列于表 1。对于不同交换容量的 H 型 Siocion 标准干态中空纤维,随着交换容量的提高,聚合物中侧链增加,链的卷曲增多,使得参与形成离子簇的主链部分增加,相应的离子数目也变大,故离子簇的半径和离子簇中的离子数目是增加的。 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等不同阳离子形成离子簇时,随着阳离子半径增加,离子簇对阳离子的束敷程度也增大^[13],从而使得离子点(Ionic Site)的亲水性能减小,因此离子簇半径依次减少,而且离子簇中的离子数目也减少。沸水处理纤维后,纤维膜中的离子簇,一方面本身吸水后膨胀,另一方面离子簇吸水后,也有一个重新组合的过程,这也使得离子簇的半径和其中的离子数目增加。

本文以 X-光小角散射方法对 Siocion 中空纤维的离子簇结构进行了研究,实验结

Table 1 Various Parameters of Siocion in different forms

Form of Cation	Ion Exchange Capacity (meq/g)	Density (g/cm ³)	(wt%)	$\Delta V(\%)$	R (nm)	$V \times 10^{-6}$ (nm ³)	N_p	N_w
H ⁺	0.64	2.127	0	0	2.546	147.53	66.3	0
H ⁺	0.79	2.119	0	0	2.683	80.93	81.6	0
H ⁺	0.86	2.012	0	0	2.793	91.25	95.1	0
H ⁺ form (drawn)	0.86	2.012	0	0	2.723	84.61	88.2	0
Na ⁺	0.86	2.073	0	0	2.709	83.34	87.8	0
K ⁺	0.86	2.076	0	0	2.670	79.73	83.0	0
Ag ⁺	0.86	2.180	0	0	2.927	105.49	108.6	0
Na ⁺ (aquatic)	0.86	2.113	21.0 ^b	44.3 ^b	3.278	147.53	158.5	1518

(a) 借用参考文献[14]中密度值 (b) 用参考文献[8]中的值

果证实 Siocion 的 H、Na、K 型, 以及沸水处理的 Na 型中空纤维中均有离子簇存在, 且 Siocion-H 的离子簇半径和每个离子簇中的离子数目随着交换容量的增加而增加。随着阳离子半径增大, 离子簇以及其中的离子数目是逐渐减少的; 沸水处理后的 Siocion-Na 纤维, 其离子簇半径和每个离子簇中的含离子数均大大增加; 该离聚物吸水后, 有利于离子簇的形成和增大。

参 考 文 献

- [1] Brozoski B. A., Coleman M. M., Painter P. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 301
- [2] Boyle N. G., McBrierty V. J., Eisenberg A., *Macromolecules*, 1983, 16, 80
- [3] Kumar S., Pineri M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 1767
- [4] Born M., Green H. S., *Proc. R. Soc. London*, 1946, A-188, 1010
- [5] Hosemann R., Baschi S. N., *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland, Amsterdam, 1962
- [6] Marx C. L., Caulfield D. F., Cooper S. L., *Macromolecules*, 1973, 6, 344
- [7] Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1687
- [8] Roche E. J., Pineri M., Duplexsix R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 107
- [9] Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H., *Macromolecules*, 1981, 14, 1309
- [10] Roche E. J., Stein R. S., Russell P. R., Macknight W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1497
- [11] 武秀阁、余木火、周征龙、高亚光、马敬骥、徐以霜, *中国纺织大学学报*, 1990, 16(3), 40.
- [12] Longworth R., Vaughan, D., *J. Polym. Prepr.*, 1968, 9, 525
- [13] Lopez M., Klipping B., Yeager H. L., *Anal. Chem.*, 1977, 49(4), 629

A STUDY ON STRUCTURE OF IONIC CLUSTERS IN THE MEMBRANE OF PERFLUOROSULFONATE HOLLOW FIBER WITH SAXS

JIANG Qikang, ZHOU Zhenglong, WU Xiuge, YU Muhuo

(China Textile University, Department of Chemical-fiber Technology, Shanghai, Post Code: 200051)

XU Yishuang, MA Jingji

(Shanghai Institute of Organic Chemistry of Academia Sinica, Shanghai, Post Code: 200032)

ABSTRACT

The structure of ionic clustering for the membrane of perfluorosulfonate hollow fiber was studied by means of small-angle X-ray scattering (SAXS). The reflection peaks observed in the SAXS for fiber membranes at about $2\theta = 2^\circ$ were attributed to the clustering of ions and the effects of ion-exchange capacity (IEC), cation species, water content and the drawing tensile on the diffraction peaks were investigated and discussed. The radii of the clusters and the numbers of ions in clusters were also calculated.

Key words Perfluorosulfonated resin Hollow fiber membrane, Ionic clustering