

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, СОРБИРОВАННОГО В ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПРЕКУРСОРА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН¹

© 2019 г. А. Н. Пономарев^{a, b}, Д. А. Крицкая^{a, b, *}, Э. Ф. Абдрашитов^a, В. Ч. Бокун^a,
Е. А. Сангинов^b, К. С. Новикова^{b, **}, Ю. А. Добровольский^b

^aФилиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: dinak@biner.ac.ru

**e-mail: kcenia-4@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Осуществлена термическая полимеризация стирола, сорбированного из паровой фазы в пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) при 110°C. Таким путем получены композиты “матрица – полистирол”, содержащие до 70 вес. % полистирола (ПС), являющиеся прекурсорами ионообменных мембран. Сульфированием введенного ПС получены ион-проводящие мембраны с обменной емкостью 1–2.7 ммоль/г и протонной проводимостью до 20–200 мСм/см при насыщении их водой при 25°C. Полученные значения проводимости свидетельствуют о том, что наблюдаемая обычно при полимеризации мономера, сорбируемого из газовой фазы, неравномерность распределения ПС по сечению пленки-матрицы не сказывается заметно на проводящих свойствах сульфированных композитов. Разработанный метод формирования композитов полимерная матрица–имплантированный полистирол существенно упрощает процесс синтеза прекурсора ионообменных мембран, снижает расход реактивов и заметно повышает безопасность синтеза.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, протонная проводимость, нанокompозиты, поливинилиденфторид, сульфированный полистирол

DOI: 10.1134/S0424857019080127

ВВЕДЕНИЕ

Разработка синтеза новых нанокompозитных мембран, обладающих хорошими транспортными характеристиками, приемлемыми физико-химическими и механическими свойствами, выгодно отличающихся от известных мембран типа Нафцион, является актуальной задачей. Один из активно развиваемых подходов в этом направлении состоит в получении композитов типа “полимерная матрица – полистирол (ПС)”, прекурсоров ионообменных мембран, с последующим сульфированием имплантированного полимера. В качестве матрицы обычно используются химически и термически стойкие полимеры с хорошими физико-химическими характеристиками –

фторполимерные пленки, пленки сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена и другие.

Широко развит радиационно-химический метод прививки стирола в полимерную матрицу путем выдерживания ее в растворе мономера после или в процессе облучения гамма-квантами, ускоренными электронами, а также УФ-светом [1, 2].

Ранее нами был разработан метод формирования ПС-фазы в некоторых полимерных пленках-матрицах без применения излучений, реализуя термическую полимеризацию стирола, сорбируемого матрицей из раствора [3]. Этот метод синтеза композита-прекурсора оказался достаточно эффективным, не требующим специального инициатора, роль которого при высоких температурах (90°C и выше), очевидно выполняет растворенный кислород воздуха. Мембраны, получаемые сульфированием ПС, внедренного таким путем в

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

пленки поливинилиденфторида (ПВДФ), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полипропилена (ПП) и растянутого политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладают хорошими транспортными свойствами, термостойкостью, механическими свойствами [3].

Как при радиационно-инициируемой, так и при термической (без специально вводимого инициатора) полимеризации стирола, сорбируемого из жидкого раствора, расходуются значительные количества тщательно очищенных реактивов. При этом полимеризация протекает также и в самом реакционном растворе. Это вызывает необходимость отмывки поверхности получаемого композита от образующегося гомополимера. Весьма желательной и перспективной представляется разработка метода синтеза полимерных композитов-прекурсоров, когда сорбция стирола в пленку-матрицу из жидкого раствора заменяется сорбцией из насыщенных паров стирола. Реализация такого подхода позволит существенно упростить условия синтеза, исключить нежелательное образование гомополимера в реакционной системе, сократить время синтеза, повысить безопасность процесса. В случае сорбции стирола из паровой фазы реакционный раствор не требует предварительной очистки от ингибитора и может обеспечивать максимальное парциальное давление насыщенного пара в реакторе в течение длительного времени.

Прививка различных мономеров из паровой фазы на полимерные подложки в большинстве случаев осуществлялась с использованием гамма-радиации или УФ-излучения [4–10]. В работе [4] осуществлена радиационная подпучковая прививка стирола на пленку поли(тетрафторэтилен-со-перфторпропилвиниловый эфир) при 30°C. Показано, что в условиях эксперимента привитой ПС сосредоточен у поверхности пленки-матрицы. Радиационная прививочная полимеризация паров стирола при 23°C в пленке ПЭ низкой плотности исследовалась в работе [5]. Отмечается, что скорость подпучковой прививки из паровой фазы сравнима со скоростью прививки в контакте с жидким мономером.

В работах [6–8] радиационная газофазная прививка мономеров аллильного и винильного типа осуществлена на порошки ПЭ, ПП, ПС с целью формирования функционального покрова. В работах [9, 10] исследована кинетика прививки в облучаемой системе “полимерная пленка–жидкий мономер”. Авторам удалось представить профиль распределения привитого полимера в пленке как сложную функцию констант скоростей отдельных процессов. В какой-то мере эти результаты могут служить ориентиром в развитии работ в области термической парофазной прививки.

Критерием равномерного распределения привитого полимера по пленке-матрице является соотношение $\tau_d < \tau_p$, где $\tau_d \approx l^2/D$ и $\tau_p \approx C_m/W$ – характерные времена диффузии и реакции полимеризации соответственно (l – 1/2 толщины пленки, D – коэффициент диффузии, C_m – концентрация мономера в пленке, W – скорость полимеризации). Как видно, условием успешного синтеза прекурсора ионообменной мембраны путем полимеризации стирола из насыщенного пара является способность матрицы эффективно сорбировать пары стирола.

Целью данной работы является исследование возможности использования метода термической полимеризации стирола, сорбируемого из газовой фазы в пленки ПВДФ, для формирования полимерных композитов ПВДФ–ПС и изучение свойств синтезируемых на их основе протонообменных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка пленок-матриц

В работе был использован ПВДФ марки Ф-2М толщиной 55 мкм. Пленки-матрицы предварительно выдерживали в течение не менее 3 ч в реакционном растворе “стирол (перегнанный)–инициатор полимеризации” в соотношении 100 : 1 (вес. %). В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК). Взвешиванием пленок до и по окончании сорбции было установлено, что начальное количество смеси, сорбируемой в исходные пленки ПВДФ, составляет около 4 ± 1 вес. %.

Синтез пленок-композитов ПВДФ–ПС (термическая полимеризация в пленке ПВДФ стирола, сорбируемого из паровой фазы)

Для обеспечения высокого давления насыщенных паров стирола в объеме реактора выбрана и реализована схема металлического вертикального цилиндрического реактора, размещаемого в воздушном термостате при 110°C. В реактор, на дно цилиндра, заливается коммерческий ингибированный стирол (фирма ACROS ORGANICS) или раствор ингибированного стирола с небольшой добавкой (15–20 об. %) толуола. Образцы пленок-матриц (60 × 40 мм), закрепленные в держателе (картридже) и предварительно выдержанные в реакционном растворе, располагаются в реакторе на расстоянии 3–5 см от поверхности залитого раствора.

Перед размещением в воздушном термостате с заданной температурой реактор с загруженными образцами в течение 1 мин продувался аргоном в количестве 7–10 кратного объема реактора для вытеснения воздуха из реактора, после чего гер-

метизировался. Основные параметры реактора: внутренний диаметр – 50 мм; высота – 250 мм; материал реактора – дюраль; уплотнители – тефлоновые кольца.

Герметично закрытый реактор с образцами в среде паров стирола и толуола выдерживался при 110°C течение 1–7 ч для осуществления синтеза композита ПВДФ–ПС полимеризацией в матрице сорбируемых паров мономера. После этого сосуд охлаждали, вынимали образцы, взвешивали их, определяя m_1 – вес образца с внедрившимся в матрицу (имплантированным) полистиролом и сорбированными в него из паровой фазы стиролом и толуолом. Затем образцы сушили, определяли вес m_2 – общий вес сухого модифицированного образца, и ставили отмывать в толуоле на 16–17 ч. Отмытую пленку, содержащую ПС и сорбированный толуол, вновь сушили и взвешивали, измеряя вес пленки с внедренным ПС (m_3). Рассчитывали количество имплантированного ПС (m_{PS} , вес. % по отношению к исходной матрице) и количество толуола (стирола), сорбированного в ПС-фазу, (m_{st} , вес. % по отношению к внедренному ПС) по соотношениям:

$$m_{PS} = 100 \times (m_3 - m_0) / m_0, \quad (1)$$

$$m_{st} = 100 \times (m_1 - m_2) / (m_2 - m_0), \quad (2)$$

где m_0 – вес исходной пленки-матрицы.

Среднюю (W^*) и среднюю приведенную (W_g^*) скорости накопления внедренного ПС при выдерживании пленки-матрицы в парах стирола рассчитывали по соотношениям:

$$W(t^*) = m_{PS}(t) / t, \quad (3)$$

$$W_g(t^*) = W(t^*) / (a_{st} m_{PS}(t^*)), \quad (4)$$

где t – время выдерживания в парах, t^* – середина периода выдерживания, a_{st} – растворимость стирола во внедренном ПС ($a_{st} = 0.01 \times m_{st}$).

Определяли также относительное увеличение линейных размеров и объема образца-композита в зависимости от содержания внедренного ПС.

Сульфирование синтезированных композитов ПВДФ–ПС

Сульфирование ПС, внедренного в матрицу, осуществляли выдерживанием композита в концентрированной серной кислоте 95 мас. % (ос. ч.) в атмосфере аргона с последующим многократным промыванием дистиллированной водой в течение суток до нейтральной реакции. Оптимальными условиями сульфирования являются выдержка мембран в кислоте в течение 48 ч при $T = 80–90^\circ\text{C}$, когда степень сульфирования (содержание сульфогрупп в расчете на мономерное звено внедренного ПС), вычисляемая через обмен-

ную емкость мембран (ОЕ), близка к 100%. При более низкой температуре степень сульфирования существенно ниже (<20%). Более длительное выдерживание мембран при 80–90°C приводит к уменьшению обменной емкости и степени набухания в воде, вероятно, вследствие вымывания сульфированного полистирола.

ОЕ мембран определяли потенциометрическим кислотно-основным титрованием. Для этого образец мембраны, предварительно выдержанный в воде в течение 1 ч, помещали в 1 М раствор NaCl. После выдерживания в течение 30 мин, образец с раствором титровали 0.05 н NaOH. ОЕ мембран рассчитывали по следующей формуле (5):

$$OE = 0.001 V_{NaOH} c_{NaOH} / m_m, \quad (5)$$

где ОЕ – обменная емкость (моль SO_3H -групп на 1 г мембраны), V_{NaOH} и c_{NaOH} – объем и концентрация раствора щелочи (мл и моль/л соответственно), m_m – масса сухой мембраны в H^+ -форме, г.

Изучение состава и морфологии синтезированных композитов

Состав образцов анализировали методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70V (Bruker Optik GmbH, Германия) с алмазной приставкой фирмы Bruker. Спектры регистрировали в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} , число сканов – 50.

Морфология полученных композитов ПВДФ–ПС была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25, снабженном EDX системой для микроанализа. Исследовано также распределение сульфогрупп по толщине мембраны, полученной сульфированием композита ПВДФ–ПС. Изучены сколы высушенных мембран, предварительно переведенных в Cs^+ -форму (ПВДФ–ПС– SO_3Cs) выдерживанием в 0.1 н растворе CsOH с последующими тщательной промывкой дистиллированной водой, сушкой при 60°C и напылением углерода на поверхность скола. Сколы формировались разломом образцов, замороженных в жидком азоте. Измерялось относительное мольное содержание Cs и S, входящих в состав сульфогрупп мембраны. В качестве внутреннего стандарта использовался F в составе матрицы. Размер области, в которой измерялась величина сигнала, составляла 50–70 мкм (в продольном сечении) на 8–10 мкм (в поперечном).

*Измерения протонной проводимости
сульфированных композитов*

Для измерения протонной проводимости мембран, насыщенных водой, использовали ранее разработанную установку с регулируемым усилием зажатия образцов между золотыми электродами [11]. Контролируемое давление P на контакте мембраны с электродами регистрировалось индикатором весовым PSC-1 с тензорезисторным датчиком типа MLF (изготовитель ООО “Токвес”, Россия). Сопротивление образцов измерялось методом импедансной спектроскопии на приборе Z-2000 (Elins, Россия). Оптимальным условием измерения мембран с высокой протонной проводимостью является использование столбика из нескольких образцов мембран, зажимаемых между золотыми электродами с усилием не менее 40 кг/см^2 . По линейной зависимости сопротивления ячейки от количества образцов мембран в ней отдельно определяется сопротивление мембраны и “контактное” сопротивление между электродом и мембраной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что в выбранных условиях в пленках ПВДФ за 1–5 ч выдержки в насыщенных парах стирола при 110°C образуется до 70 вес. % ПС. Модифицированные образцы пленки заметно увеличивают свои размеры. Измеренное увеличение объема образцов практически совпадает с расчетным, полученным при табличной плотности фторопласта и ПС, соответственно 1.78 и 1.06 г/см^3 . Установлено, что накопление ПС сопровождается преимущественным увеличением толщины композита. Длина и ширина увеличиваются в заметно меньшей степени.

При выдержке реактора при 110°C в течение 5 ч в нем не происходит заметного изменения вязкости исходного раствора. Это позволяет полагать, что в течение эксперимента полимеризация стирола в растворе (на дне реактора) незначительна и его парциальное давление в сосуде практически не снижается.

Образцы, извлекаемые из охлажденного реактора, содержат около 40% сорбированного из паровой фазы стирола по отношению к внедренному ПС ($m_{\text{st}} \approx 40\%$). Сорбированный стирол легко удаляется при сушке. Установлено, что накопление в пленке-матрице формирующейся ПС-фазы сопровождается пропорциональным увеличением количества стирола, сорбированного из пара в ПС-фазу.

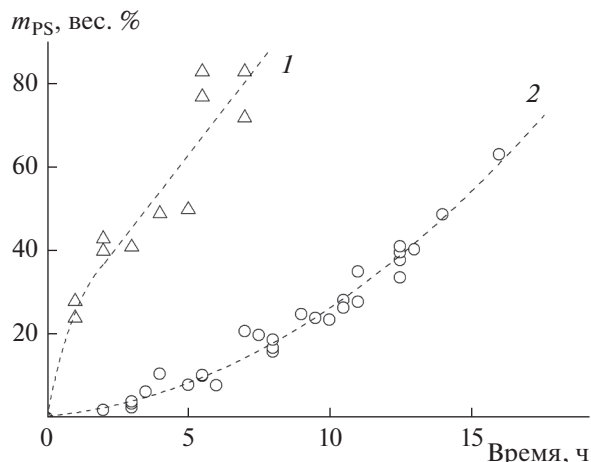


Рис. 1. Кривые накопления ПС в пленках ПВДФ при сорбции стирола из насыщенного пара (кривая 1 – 110°C) и из раствора (кривая 2 – 90°C) [3].

*Кинетика накопления ПС
в полимерных пленках-матрицах*

На рис. 1 представлены данные по накоплению ПС в пленках ПВДФ при термической полимеризации стирола, сорбируемого в пленки из насыщенного пара при 110°C (кривая 1, ПВДФ–ПС-гф) и сорбируемого из жидкого стирола при 90°C (кривая 2, ПВДФ–ПС-жф) [3]. Как видно, при синтезе полистирола из насыщенного пара (кривая 1) наблюдается заметный разброс экспериментальных значений, связанный, по-видимому, с некоторыми недостаточно контролируруемыми процессами, например, возможным частичным испарением мономера, первоначально сорбированного образцами до загрузки их в реактор и в течение выхода реакции на стационарный режим.

Сравнение зависимостей 1 и 2 рис. 1 показывает, что они отличаются как величиной, так и изменением скорости реакции во времени. Скорость накопления ПС на кривой 2 непрерывно растет (пленка в растворе), при синтезе из паровой фазы (кривая 1) максимальная скорость наблюдается в начале процесса.

На рис. 2 представлены временные зависимости расчетных значений средней (за время выдерживания) скорости накопления W^* (кривая 1 – левая ордината) и средней приведенной скорости накопления W_g^* (кривая 2 – правая ордината) для полимеризации стирола, сорбируемого из насыщенного пара при 110°C . Видно, что максимальная скорость накопления ПС в матрице ПВДФ в паровой фазе (около 22 вес. %/ч) наблюдается в первые 2 ч. Далее она снижается и при временах выдерживания более 3 ч становится практически постоянной и составляет около 12–14 вес. %/ч (рис. 2, кривая 1). Принимая во внимание, что объем “нанореакторов” (включения фазы ПС с

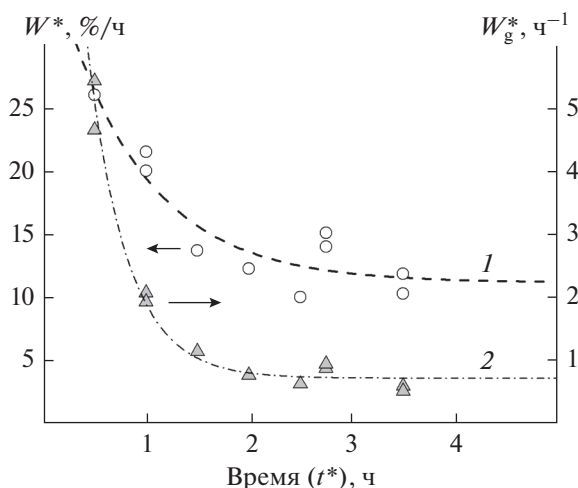


Рис. 2. Средняя (W^* , кривая 1) и средняя приведенная (W_g^* , кривая 2) скорости накопления ПС в пленках ПВДФ при выдерживании их в парах стирола при 110°C . t^* — середина периода выдерживания.

сорбированным в ней стиролом) растет непрерывно, наблюдаемое снижение скорости (кривая 1) следует отнести на счет существенного снижения приведенной скорости процесса W_g^* , значения которой можно получить, нормируя среднюю скорость полимеризации W^* к количеству стирола в образце (соотношение (4)). Данные рис. 2 (кривая 2) свидетельствуют, что в течение 7 ч полимеризации стирола, сорбируемого из паровой фазы в пленки ПВДФ, рассчитанное значение W_g снижается почти в 7 раз, характеристическое время процесса накопления внедренного ПС возрастает с 0.2 до 1.4 ч.

В работах [3, 12] для описания кинетики термической полимеризации стирола при 90°C в пленках-матрицах (ПВДФ, ПП, СВМПЭ и ПТФЭ) в растворе мономера была предложена модель, согласно которой наблюдаемое по мере накопления ПС до 65 вес. % увеличение скорости в 7 раз и снижение приведенной скорости в 2 раза объясняли ростом размера ПС-включений в процессе синтеза и преимущественным инициированием полимеризации на поверхности раздела ПС-фазы и матрицы. Установлена корреляция роста расчетной поверхности ПС-включений и снижения удельной скорости полимеризации [12].

В разрабатываемом в данной работе методе максимальная скорость полимеризации наблюдается на начальном этапе накопления. Непротиворечивое формально-кинетическое объяснение наблюдаемого эффекта может состоять в следующем. При прогреве реактора с образцами от комнатной температуры до 110°C инициатор, сорбированный предварительно вместе со стиролом в

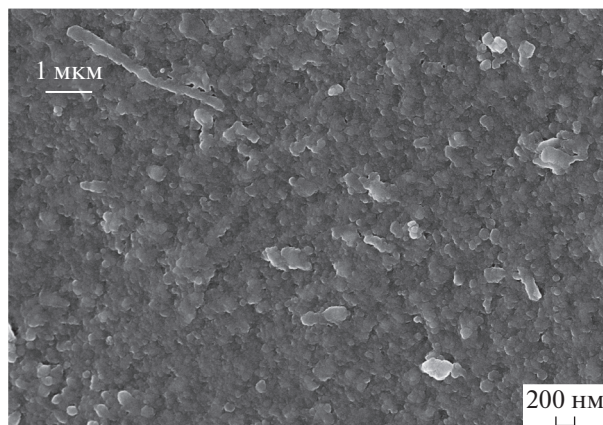


Рис. 3. СЭМ-микротографии скота сульфированного композита ПВДФ-ПС (24 вес. % ПС) в Cs^+ -форме.

полимерную пленку-матрицу, за короткое время [13] почти полностью распадается на радикалы, которые инициируют полимеризацию стирола в пленке. В дальнейшем инициирование, очевидно, происходит в результате химического взаимодействия молекул мономера с образованием свободных радикалов по механизму, предложенному Майо [14–16].

Химический состав и морфология композитов ПВДФ-ПС

ИК-спектры НПВО поверхностного слоя пленок-композитов ПВДФ-ПС (24–38 вес. %) содержат характерные линии поглощения ПС: валентных колебаний ароматического кольца при 1600, 1493 и 1452 см^{-1} (последняя полоса перекрывается деформационными колебаниями $-\text{CH}_2$ -групп), валентных колебаний ароматических и алкильных $\text{C}-\text{H}$ в области $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, а также внеплоскостных деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ при 696 см^{-1} . Полученные данные свидетельствуют о достаточно высоком содержании ПС в зондируемом поверхностном слое пленок-композитов ПВДФ-ПС.

Данные испытаний синтезированных образцов ПВДФ-ПС методом ДСК показали, что их термостабильность определяется термостабильностью исходной полимерной пленки ПВДФ (максимум эндотермического пика плавления — 144°C). Введение полистирола практически не приводит к изменению температуры плавления полимерной матрицы ($142\text{--}144^\circ\text{C}$). Удельная теплота плавления ПВДФ возрастает, с 21.0 Дж/г для исходной пленки до 22.5 Дж/г , что может быть связано с некоторым увеличением кристалличности пленки-матрицы при ее термообработке в процессе синтеза композита.

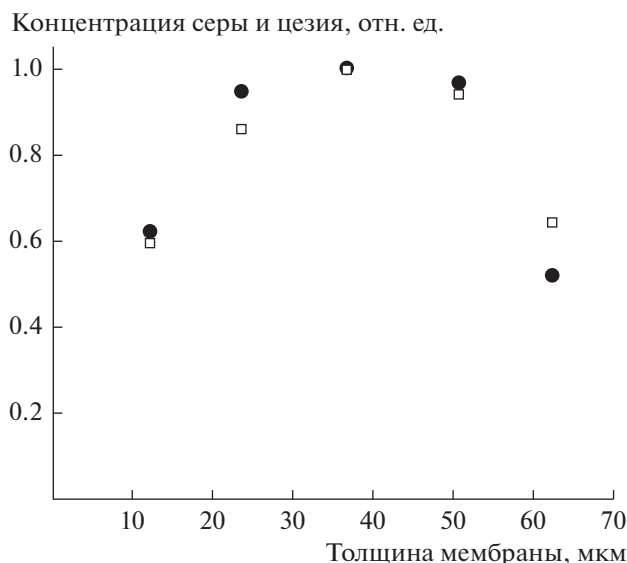


Рис. 4. Относительное распределение концентрации атомов S (черные точки) и Cs (полые точки) по толщине скола сульфированного композита ПВДФ–ПС (24 вес. % ПС).

На рис. 3 приведена СЭМ-фотография скола сульфированной пленки ПВДФ–сПС (24 вес. % ПС), в которой протоны сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ ароматического кольца были замещены на ионы Cs^+ , более эффективно регистрируемые методом СЭМ. Отсутствие выраженной фазовой текстуры указывает на достаточно равномерное распределение фазы полистирола в матрице ПВДФ. Характерный размер доменов на сколе составляет около 100 нм.

Методом СЭМ исследовано также распределение атомов S и Cs, следовательно, ионопроводящих центров ($\text{PC-SO}_3\text{Cs}$), по сечению (сколу) сульфированной пленки ПВДФ–ПС (24 вес. % ПС). Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что концентрация этих атомов в поверхностном слое мембраны почти в 2 раза ниже, чем внутри, где их распределение достаточно равномерное. Обеднение поверхностного слоя ионопроводящими центрами связано, очевидно, с заметным вымыванием ПС во время сульфирования в жестких условиях, что подтверждается: а) меньшим увеличением массы высушенного образца за счет внедрения сульфогрупп, чем следовало бы из расчета их количества, определяемого титрованием, и б) уменьшением ОЕ при более длительных временах сульфирования при 80–90°C. Последующая обработка мембран (перевод в кислую форму, промывка водой) не приводит к изменению значений ОЕ.

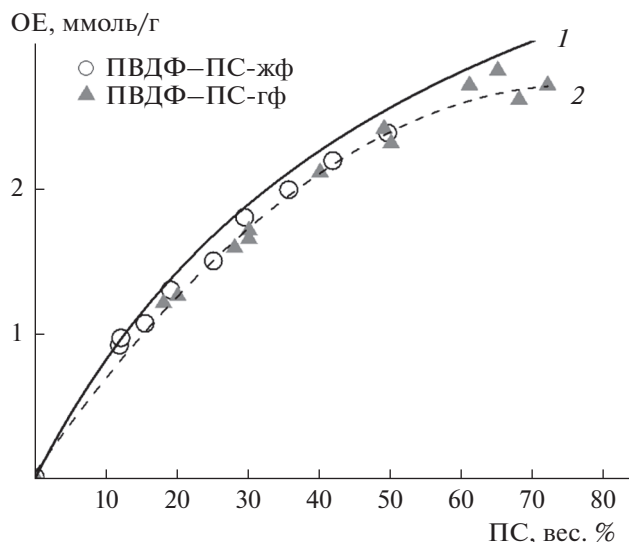


Рис. 5. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости обменной емкости мембран, синтезированных сульфированием композита ПВДФ–ПС, от содержания имплантированного полистирола.

Свойства протонообменных мембран на основе синтезированных полимерных композитов

На рис. 5 представлена зависимость измеренной обменной емкости композитных мембран, полученных сульфированием введенного ПС (ПВДФ–сПС) (кривая 1), от содержания полистирола. Кривая 2 – значения ОЕ, рассчитанные для образцов с полностью сульфированным ПС. Как видно, экспериментальная зависимость (1) близка к расчетной. Разрабатываемый метод позволяет получать ионопроводящие мембраны с достаточно большой обменной емкостью.

Исследовано влагопоглощение ($m_{\text{H}_2\text{O}}$, вес. %) синтезированных мембран, которое определялось как увеличение их веса после выдерживания в воде при комнатной температуре (22–25°C). Результаты измерения влагопоглощения погруженных в воду мембран, синтезированных полимеризацией стирола из жидкой (ПВДФ–сПС-жф) и газовой фаз (ПВДФ–сПС-гф), а также мембран Нафион-115 и МФ-4СК, от обменной емкости мембран представлены на рис. 6. Зависимость содержания воды от обменной емкости практически линейна для всех исследованных мембран во всем интервале значений ОЕ. Максимальная гидратация составляет 19 моль H_2O /моль SO_3^- .

Результаты измерения удельной протонной проводимости (σ , мСм/см) ряда синтезированных мембран ПВДФ–сПС, набухших в воде, представлены на рис. 7. Разработанный метод синтеза мембран позволяет получать мембраны с высокой протонной проводимостью (0.1–

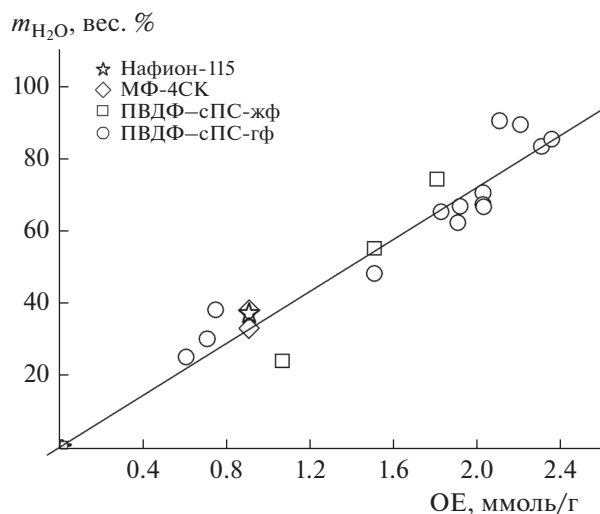


Рис. 6. Зависимость содержания воды (m_{H_2O} , вес. %) от обменной емкости мембран Нафion-115, МФ-4СК и синтезированных мембран ПВДФ-сПС, после контакта с водой при комнатной температуре (22°C).

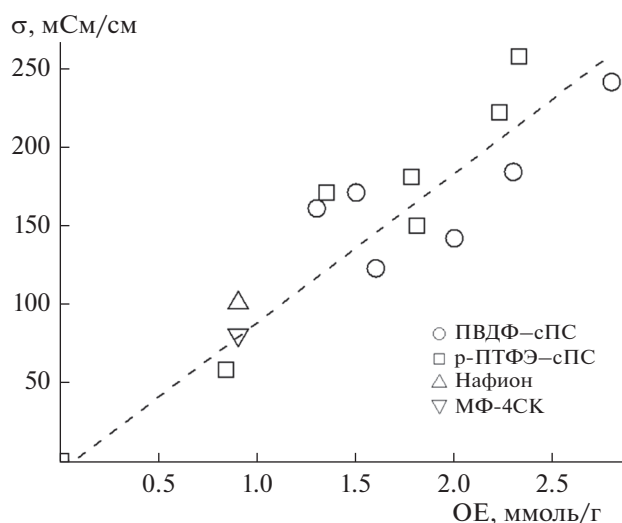


Рис. 7. Зависимость удельной протонной проводимости (σ) от обменной емкости для водонасыщенных синтезированных мембран ПВДФ-сПС и мембран Нафion-115, МФ-4СК и p-ПТФЭ-сПС [17]. $T = 25^\circ\text{C}$.

0.2 См/см при 25°C). Сравнение с проводимостью мембран Нафion-115, МФ-4СК и композитов на основе растянутого политетрафторэтилена и сульфированного полистирола (p-ПТФЭ-сПС) [17], измеренных в тех же условиях, показывает, что проводимость мембран растет практически линейно с ростом обменной емкости и практически не зависит от их природы. Как видно, нерав-

номерность распределения ПС по сечению пленки-матрицы, весьма возможная при полимеризации мономера, сорбируемого из газовой фазы, не сказывается заметно на проводящих свойствах сульфированных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза композиций “полимерная матрица–полистирол”, прекурсора ионообменных мембран. Суть метода состоит в выдерживании полимерной пленки-матрицы (поливинилиденфторид), предварительно насыщенной раствором стирола с добавкой инициатора полимеризации, в среде насыщенного пара стирола при 110°C. Метод позволяет получать композиты ПВДФ-ПС, содержащие до 70 вес. % ПС.

Реализация предлагаемого метода позволила существенно снизить, или полностью исключить, нежелательное образование гомополимера в реакционной системе и на поверхности матрицы, упростить процесс синтеза и отмывки, уменьшить расход реактивов, повысить безопасность процесса синтеза. Сульфированием пленок ПВДФ-ПС получены образцы протонпроводящих мембран с обменной емкостью до 2.7 ммоль/г и высокой протонной проводимостью, достигающей 0.1–0.2 См/см при 25°C в воде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nasef, M.M., Radiation-grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells: current trends and future directions, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 12278.
2. Golubenko, D.V. and Yaroslavtsev, A.B., New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, no. 6, p. 572.
3. Пономарев, А.Н., Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Сангинов, Е.А., Добровольский, Ю.А. Синтез и исследование свойств полимерных нано-

- композитных ионообменных мембран на основе сульфированного полистирола. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 666. [Ponomarev, A.N., Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.Ch., Sanginov, E.A., and Dobrovolskii, Yu.A., Synthesis of polymer nanocomposite ion-exchange membranes from sulfonated polystyrene and study of their properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 589.]
4. Dargaville, T.R., George, G.A., Hill, D.J.T., and Whittaker, A.K., Investigation of the vapor-phase grafting of styrene onto PFA, *Macromolecules*, 2003, vol. 36, p. 8276.
 5. Kamel, I., Machi, S., and Silverman, J., Radiation-induced grafting of styrene vapor to polyethylene, *J. Polym. Sci. A1*, 1973, vol. 10, p. 1019.
 6. Власов, А.В., Голубев, В.Н., Цетлин, Б.Л., Пономарев, А.Н. *Перспективные высокоэффективные технологии и материалы текстильной промышленности*, М.: МИСиС, 2002. С. 44.
 7. Ponomarev, A.N., Kritskaya, D.A., Pomogailo, A.D., and Dyachkovskii, F.S., Radiation-induced gas-phase grafted polymerization as method for producing macromolecular carriers for active catalytic sites, *J. Polym. Sci.: Polym. Sympos.*, 1980, vol. 68, p. 23.
 8. Пономарев, А.Н., Крицкая, Д.А. Плазмоиницированная постполимеризация метилметакрилата, сорбированного на полиэтилене. *Высокомолек. соед. Б*. 1981. Т. 23. № 10. С. 786. [Ponomarev, A.N. and Kritskaya, D.A., Plasma-initiated postpolymerization of methyl-methacrylate sorbed on polyethylene, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B* (in Russian), 1981, vol. 23, no. 10, p. 786.]
 9. Odian, G. and Kruse, R.L., The effect of diffusion on radiation graft polymerization, *J. Polymer Sci. Pol. Lett.*, 1969, vol. 22, p. 691.
 10. Бабкин, И.Ю., Цетлин, Б.Л. Радиационная прививочная полимеризация как метод модифицирования полимерных и неорганических материалов. *Журн. Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева*. 1973. Т. 18. С. 263. [Babkin, I.Y. and Tsetlin, B.L., Radiation graft polymerization as a method for modifying polymeric and inorganic materials, *Zhurnal Vsesoyuznogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* (in Russian), 1973, vol. 18, p. 263.]
 11. Бокун, В.Ч., Крицкая, Д.А., Абдрашитов, Э.Ф., Пономарев, А.Н., Сангинов, Е.А., Ярославцев, А.Б., Добровольский, Ю.А. Протонная проводимость перфторированных и нанокompозитных ионообменных мембран в воде и водно-метанольных растворах. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 504. [Bokun, V.Ch., Kritskaya, D.A., Abdrashitov, E.F., Ponomarev, A.N., Sanginov, E.A., Yaroslavtsev, A.B., and Dobrovolskii, Yu.A., Proton conductivity of perfluorinated and nanocomposite ion exchange membranes in aqueous and water-methanol solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 435.
 12. Абдрашитов, Э.Ф., Крицкая, Д.А., Бокун, В.Ч., Пономарев, А.Н. Кинетика формирования нанокompозита методом термической полимеризации стирола в поливинилиденфторидной матрице. *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 4. С. 87. [Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., and Ponomarev A.N., Kinetics of nanocomposite formation by thermal polymerization of styrene in the polyvinylidene fluoride matrix, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 9, no. 2, p. 316.]
 13. Van Hook, J.P. and Tobolsky, A.V., The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 779.
 14. Денисова, Л.Н., Денисов, Е.Т. Образование радикалов по реакции кислорода с двойной связью стирола. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1965. С. 1702. [Denisova, L.N. and Denisov, E.T., Formation of radicals by the reaction of oxygen with a double bond of styrene, *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.* (in Russian), 1965, p. 1702.]
 15. Hui, A.W. and Hamielec, A.E., Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, vol. 16, p. 749.
 16. Boutevin, V. and Bertin, D., Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals I. Thermal initiation, *Eur. Polym. J.*, 1999, vol. 35, p. 815.
 17. Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Bokun, V.C., Ponomarev, A.N., Novikova, K.S., Sanginov, E.A., and Dobrovolsky, Y.A., Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 286, p. 135.