

УДК 547.569.4544.6.018.47-036.5544.6.018.462.42

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СУЛЬФИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПРИВИТОГО НА ГАММА-ОБЛУЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2022 г. Д. В. Голубенко^а, *, В. Р. Малахова^б, П. А. Юрова^а, М. В. Евсюнина^с, И. А. Стенина^а

^аИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

^бВШЭ, Факультет Химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

^сМГУ, Химический Факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 02.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

В работе исследован процесс гетерогенного сульфирования полистирола в составе радиационно-привитого сополимера с поливинилиденфторидом в зависимости от времени реакции и типа сульфлирующего агента (хлорсульфоновая кислота или ее эквимолярная смесь с уксусной кислотой). Охарактеризованы степень гидратации, ионообменная емкость и ионная проводимость полученных мембран. Состав и строение материалов на различных стадиях синтеза были исследованы методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ЭПР, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом. Полученные материалы по величине ионной проводимости превосходят мембраны Nafion®212. Показано, что механические свойства и газопроницаемость по водороду мембраны с наибольшей ионной проводимостью (52 мСм/см при 80°C в контакте с водой) также лучше, чем у мембраны Nafion®212.

Ключевые слова: радиационно-прививочная полимеризация, протонная проводимость, мембраны, сульфирование

DOI: 10.31857/S2218117222040034

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ярко выраженных тенденций современности является активное распространение технологий водородной энергетики, программы развития которой приняты большинством ведущих стран мира [1, 2]. Центральным элементом этого направления является создание топливных элементов, вырабатывающих электроэнергию из водородсодержащего топлива [3–5]. В свою очередь, основным компонентом топливных элементов, во многом определяющим их эффективность, являются полиэлектролитные мембраны [6–8]. В настоящее время в этом качестве наиболее часто используются мембраны на основе перфторсульфокислот типа Nafion® [9–11]. Однако высокая стоимость во многом ограничивает их применение в современных технологиях. Поэтому постоянно ведется поиск новых эффективных и более дешевых мембран, среди которых перспективными являются радиационно-привитые мембраны [12–14].

Сульфирование полимеров, содержащих ароматические фрагменты, является одним из основных химических способов получения ионпроводящих мембранных материалов. Процесс сульфирования протекает посредством электрофильного замещения ароматического протона. Реакцию проводят гомогенно или гетерогенно [15]. В первом случае полимер и сульфлирующий агент находятся в растворе, и скорость реакции определяется температурой, концентрацией и природой полимера и сульфлирующего агента [16]. Для формирования мембраны очищенный сульфированный полимер отливают в виде пленки. Например, таким образом получают мембраны на основе сополимеров стирола [17, 18], полиэфирэфиркетона [19, 20], полифениленоксида [21, 22] и др. [19]. Степень гидратации и как следствие свойства таких мембран варьируют изменением степени сульфирования, причем материалы с большей степенью сульфирования имеют большее влагопоглощение и обладают большей проводимостью, но обычно более газопроницаемы и менее прочны.

При протекании реакции сульфирования в гетерогенной системе полимер может лишь набухать в растворителе. В этом случае дополнительным и часто ключевым фактором для реакции сульфирования является диффузия. Таким способом получают катионообменные смолы на основе сшитого полистирола (ПС), из которых изготавливают гетерогенные мембраны [23–25]. Также гетерогенное сульфирование используют в процессе синтеза радиационно-привитых мембран [26–29], известных мембран Neosepta® CMX на основе полимерных композитов сшитого полистирола, получаемых пастовым методом [30] и ряда других. При гетерогенном сульфировании в отличие от гомогенного нет необходимости получать раствор полимера, а также формировать пленку после стадии сульфирования, что упрощает работу со сшитыми и малорастворимыми полимерами.

Для проведения реакции сульфирования привитых сополимеров на основе полистирола почти всегда используют либо концентрированную серную кислоту при 90–100°C [29, 31], либо раствор хлорсульфоновой кислоты в хлорорганических растворителях [13, 27, 28, 32, 33]. Серная кислота нерастворима в полистироле, и поэтому в процессе сульфирования фронт прореагировавшего полимера со степенью сульфирования почти 100% продвигается вглубь пленки [34]. В свою очередь хлорсульфоновая кислота растворима в полистироле, набухшем в хлорорганических растворителях. Однако она чрезвычайно реакционноспособна, что также приводит к образованию полимера со степенью сульфирования близкой к 100%. Таким образом, для ионпроводящих мембран, получаемых гетерогенным сульфированием, степень сульфирования почти всегда близка к 100%, и такой удобный метод контроля степени гидратации, как варьирование степени сульфирования, остается недоступным.

Одним из способов уменьшения активности хлорсульфоновой кислоты является ее превращение в менее активные соединения добавлением нуклеофильных агентов, таких как третичные амины, ангидрид уксусной кислоты или уксусная кислота [35, 36]. Структуры образующихся при этом сульфорирующих агентов мало исследованы, однако в случае уксусной кислоты или ее ангидрида считается, что сульфорирующим агентом является ацетилсульфат $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ [35]. Насколько нам известно, ранее такие менее активные сульфорирующие агенты не были использованы для гетерогенного сульфирования полистирола с целью получения ионпроводящих материалов.

В данной работе проведено гетерогенное сульфирование полистирола, привитого на γ -облученную пленку поливинилиденфторида (ПВДФ), с помощью растворов в 1,2-дихлорэтано двух

сульфирующих агентов: хлорсульфоновой кислоты и эквимольной смеси хлорсульфоновой и уксусной кислоты при комнатной температуре. Было исследовано влияние времени сульфирования на физико-химические и транспортные свойства получаемых ионпроводящих мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Пленка ПВДФ толщиной 50 мкм (производитель “GoodFellow”, Великобритания); стирол (99%, “extra pure, stabilized”, “Acros Organics”); метанол (ХИММЕД “ХЧ”); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ХИММЕД “ХЧ”); Ar (99.993%, “Эр Ликид”); 1,2-дихлорэтан (ХИММЕД “ХЧ”); хлорсульфоновая кислота (99% “Sigma-Aldrich”); ледяная уксусная кислота (ХИММЕД “ХЧ”); HCl, NaCl, NaOH, CaCl_2 (б/в) (ХИММЕД “ХЧ”), Nafion®212 (The Chemours Company FC, США).

Для очистки стирола от ингибитора его последовательно обрабатывали гидроксидом натрия, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом при 70°C при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Вакуум создавали и поддерживали с помощью вакуумного насоса PC 3001 VARIO PRO (Vacuumbrand, Германия) с контролером давления SVC 3000.

Синтез привитого сополимера

Радиационно-привитой сополимер полистирола и поливинилиденфторида (ПВДФ-п-ПС) получали по методике пост-прививочной полимеризации, состоящей из двух последовательных этапов: γ -облучение пленки из ПВДФ и прививка стирола на облученную пленку. Пленку из ПВДФ облучали до накопления дозы 30 кГр (источник Cs-137, активность источника составляла 1.8 Гр/мин).

Прививку стирола проводили в смеси, содержащей 70 об. % стирола, 30 об. % метанола и 1.5 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Перед синтезом через реакционную смесь продували аргон в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. Реакцию проводили при кипении в атмосфере аргона в течение 4 ч. После прививки пленки промывали 3 раза 1,2-дихлорэтаном в течение 1 ч для отмычки мономера и образовавшегося гомополимера ПС. Затем их дополнительно промывали водой и сушили при 80°C в течение 30 мин. Для определения количества привитого полистирола пленку взвешивали до и после прививки. Степень прививки (СП) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{СП} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где m_1 и m_0 массы образцов пленок после и до прививки стирола.

Сульфирование

Смесь хлорсульфоновой и уксусной кислоты ($\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$) готовили непосредственно перед проведением реакции добавлением по каплям хлорсульфоновой кислоты к ледяной уксусной кислоты при охлаждении последней в ледяной бане. Сульфирование пленок в полученной смеси проводили при перемешивании на шейкере в 5 об. % растворе сульфорирующей смеси в 1,2-дихлорэтаноле в течение 1, 3, 6, 20 и 40 ч при 25°C. Для остановки реакции сульфирования в реакционную смесь добавляли метанол. Затем пленки сушили на воздухе и кондиционировали в дистиллированной воде при 80–90°C в течение нескольких часов. Сульфирование пленок хлорсульфоновой кислотой проводили аналогичным образом в 1.5 об. % растворе хлорсульфоновой кислоты в 1,2-дихлорэтаноле в течение 1 и 3 ч при 25°C. Образцы мембран, полученные сульфированием смеси $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$, обозначали как ПВДФ-Ас-Х, а сульфированные хлорсульфоновой кислотой как ПВДФ-Сл-Х, где Х это время сульфирования в часах.

Характеризация ионпроводящих мембран

Измерение ионной проводимости (σ , См/см) мембран проводили с помощью импедансметра Z-1500J (Elins, Россия) в диапазоне частот $10\text{--}5 \times 10^5$ Гц двухэлектродным методом в интервале температур 25–80°C. Для измерения мембрану закрепляли между графитными и медными электродами в ячейке из оргстекла, которую помещали в стакан с деионизированной водой. Величину ионного сопротивления при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Значение ионной проводимости рассчитывали по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{l}{RS},$$

где l – толщина мембраны, R – ионное сопротивление, S – активная площадь мембраны. Толщину мембран измеряли с помощью микрометра (Links, Россия) с погрешностью измерения 1 мкм.

Влагопоглощение мембран (WU , %) определяли по потере массы образцов, уравновешенных с деионизированной водой, после высушивания при 80°C в течение 3 ч в сушильном шкафу ES-4610 (Экросхим, Россия). При определении массы влажной мембраны избыток влаги с ее поверхности убирали с помощью листов фильтровальной бумаги. Влагопоглощение рассчитывали по следующей формуле:

$$WU = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\%,$$

где m_w и m_d массы образцов пленок до и после сушки соответственно.

Ионообменную емкость определяли по стандартной методике, описанной в [28]. Высушенный при 80°C взвешенный образец помещали в 1 М раствор хлорида натрия и перемешивали в течение 1 сут. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы концентрация ионов натрия превосходила концентрацию протонов примерно в 100 раз. Затем концентрацию выделившихся протонов определяли титриметрически. Расчет ионообменной емкости (ИОЕ) проводили по формуле:

$$\text{ИОЕ} = \frac{c_H V_{\text{NaCl}}}{m},$$

где c_H – концентрация протонов в 1 М растворе хлорида натрия, V_{NaCl} – объем 1 М раствора хлорида натрия, m – масса сухого образца в протонной форме.

Числа гидратации (количество молекул воды на одну сульфогруппу) рассчитывали, исходя из ионообменной емкости и влагопоглощения, по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{WU}{\text{ИОЕМ}_w},$$

где M_w – молярная масса воды.

Для мембраны с наибольшей проводимостью также исследовали механические свойства и газопроницаемость по водороду для сравнения с характеристиками коммерческой мембраны Nafion®212. Механические свойства исследовали с помощью разрывной машины Tinius Olsen H5KT (США). Перед измерением образцы выдерживали на воздухе (24°C, относительная влажность 25%) в течение 24 ч. Использовали прямоугольные образцы длиной 80 мм (базовая длина – 50 мм) и шириной 10 мм, скорость растяжения 5 мм/мин. Подробное описание определения модуля Юнга и предела вынужденной эластичности описано в работе [37]. Методика определения газопроницаемости приведена в работе [38]. Перед определением газопроницаемости образцы уравновешивали в эксикаторе с постоянной относительной влажностью 95% в течение 48 ч.

Инструментальные методы анализа состава и морфологии исследуемых материалов

Измерение ИК-Фурье спектров образцов проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приставке Quest Specac с алмазным кристаллом (500–4000 cm^{-1} спектральный диапазон, 32 скана, 2 cm^{-1} разрешение). Морфологию и распределение эле-

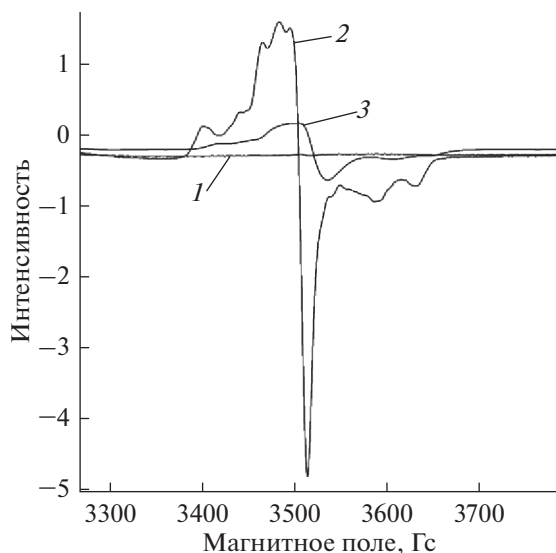


Рис. 1. Спектры ЭПР для необлученного ПВДФ (1), ПВДФ сразу после облучения (2), ПВДФ через 1 мес. после облучения (3).

ментов на сколов (поперечных сечений) мембран анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan (Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Измерение ЭПР-спектров образцов проводили на радиоспектрометре ЭПР Bruker ELEXSYS E680X (Германия) при 25°C. Содержание углерода определяли на элементном анализаторе EuroVektor EA3000.

^1H ЯМР-спектры были регистрировали с помощью спектрометра AVANCE II 600 (Bruker, Германия). Образцы для ЯМР-исследования готовили растворением 15 мг полимера в 1 мл дейтерированного диметилформамида (d_7 -ДМФА). ПВДФ: δ (м. д.) 3.3–3.2 (м, 1H), 2.6–2.5 (м, 0.1H). ^1H ЯМР (d_7 -ДМФА) привитого сополимера ПВДФ-п-ПС: δ (м. д.) 7.1 (с, 1H), 6.9–6.4 (м, 1H), 3.2–3.0 (м, 2H), 2.4 (т, $J = 13.7$ Hz, 0.2H), 2.3–1.8 (м, 0.3H), 1.8–1.2 (м, 1H). ^1H ЯМР (d_7 -ДМФА) образца ПВДФ-Ас-3: δ 7.7–7.4 (м, 1H), 7.3–6.9 (м, 3H), 6.9–6.3 (м, 3H), 3.2–3.0 (м, 9H), 2.5–2.3 (м, 1H), 2.2–1.2 (м, 4H). ^1H ЯМР-спектры остальных сульфированных сополимеров ПВДФ-п-ПС аналогичны таковому для ПВДФ-Ас-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика полученных материалов

Успешное протекание радиолитического процесса в пленке ПВДФ было подтверждено с помощью ЭПР-спектроскопии (рис. 1). Так, возникающие после облучения пики в области 3400 и 3625, 3445 и 3575 Гс характерны для внутрицепочечных и концевых алкильных радикалов $-\text{CF}_2-\text{CH}^\bullet-\text{CF}_2-$ и $-\text{CF}_2-\text{CH}_2^\bullet$ соответственно; пероксирадикалы внутри и на конце цепи обуславливают наличие центральных пиков наибольшей интенсивности в 3465 и 3515 Гс, 3485 и 3498 Гс [39, 40]. После длительного хранения большая часть радикалов аннигилирует с образованием гидропероксидов, карбоксильных групп или иных группировок (рис. 1, 3).

Согласно увеличению массы пленки после прививки, степень прививки стирола составила $44 \pm 2\%$, что хорошо коррелирует с увеличением содержания углерода до 55 мас. % (табл. 1). Также после прививки толщина пленки увеличилась с 50 до 63–64 мкм. Элементный состав ПВДФ-С1-1 был исследован методом рентгеноспектрального микроанализа. Перед экспериментом мембрана была переведена в натриевую форму для подтверждения образования катионообменных функциональных групп. Согласно данным РСМА мембраны после сульфирования содержат углерод, фтор, натрий, серу и кислород (рис. 2), что подтверждает предполагаемый состав $(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x(\text{C}_8\text{H}_8)_y(\text{C}_8\text{H}_7-\text{SO}_3\text{Na})_z$.

Наличие полистирола в составе материала подтверждает появление в ИК-спектре интенсивного пика в области $680-720\text{ см}^{-1}$, соответствующего внеплоскостным деформационным колебаниям С–Н связей в ароматическом кольце (рис. 3). После сульфирования наблюдается уменьшение интенсивности сигнала в области $680-720\text{ см}^{-1}$, появление хорошо разрешенных пиков при 574, 674, 1000 см^{-1} , а также увеличение интенсивности широкого сигнала в районе 1100 см^{-1} , который перекрывается с интенсивными пиками валентных колебаний связей С–F поливинилиденфторида. Согласно [41] перечисленные новые сигналы соответствуют колебаниям полистиросульфоната.

Положение и интегральная интенсивность пиков ^1H ЯМР также подтверждают предполагаемую структуру исследуемых полимеров. Так, спектр ^1H

Таблица 1. Содержание углерода в пленках исходного ПВДФ и привитого сополимера ПВДФ-п-ПС по данным элементного анализа

Образец	Предполагаемый состав	$C_{\text{теор}}, \%$	$C_{\text{эсп}}, \%$
ПВДФ	$[\text{CH}_2-\text{CF}_2]$	37.5	40.0
ПВДФ-п-ПС	$[\text{CH}_2\text{CF}_2]_1[\text{C}_8\text{H}_8]_{0.27 \pm 0.02}$	54.2	55.4

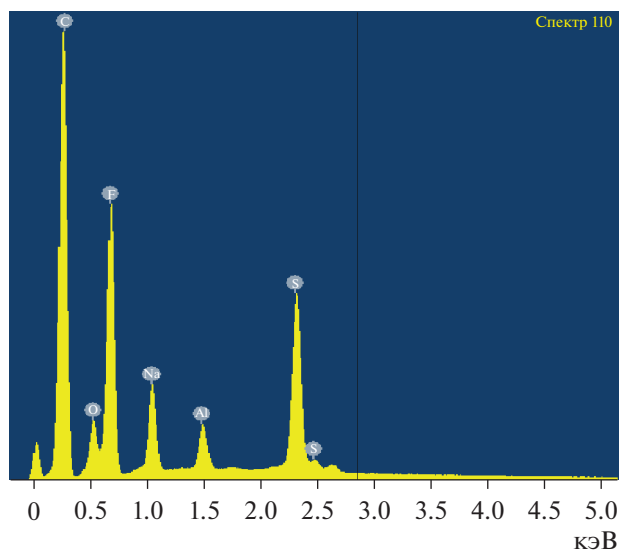


Рис. 2. Спектр РСА для образца ПВДФ-С1-1.

ЯМР, соответствующий исходной пленке ПВДФ, характеризуется наличием двух пиков с максимумами при 3.03 и 2.37 м. д., относящихся к фрагментам в полимере $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, возникающих за счет присоединения молекул мономера по типу голова-хвост, голова-голова или хвост-хвост [42]. Во всех спектрах также присутствуют пики, характерные для остаточных протонов растворителя (диметилформамида) и воды: 2.9, 3.0, 8.03 и 3.49 м. д. соответственно. В ^1H ЯМР спектре сополимера ПВДФ-п-ПС появляются пики в диапазонах 7.4–6.5 и 2.2–1.4 м. д.,

характерные для ароматического кольца и метиленовых групп полистирола соответственно, что свидетельствует об появлении полистирола в составе материала. Исходя из данных ЯМР-спектроскопии и прибавки массы образца ПВДФ после прививки полистирола, была проведена количественная оценка содержания последнего в сополимере. Полученные значения удовлетворительно коррелируют: 0.28 и 0.27 молекул стирола на одну молекулу винилиденфторида, исходя из данных ЯМР и степени прививки соответственно. ^1H ЯМР спектр пленки ПВДФ с сульфированным полистиролом характеризуется изменениями в положении пиков, соответствующих ароматическому кольцу: происходит смещение части пиков, соответствующих сульфированной фенильной группе, в область более слабого поля за счет акцептирующего эффекта сульфогрупп, снижающих электронную плотность в ароматическом кольце.

Характеризация свойств мембран

Для обоих сульфорирующих агентов ионообменная емкость полученных мембранных материалов ожидаемо возрастает с увеличением времени сульфирования. Однако для хлорсульфоновой кислоты степень сульфирования растет гораздо быстрее, что подтверждает ее большую сульфорирующую активность, и достигает 90% от теоретической величины (2.35 мг-экв./г), рассчитанной исходя из степени прививки стирола (рис. 5). Для эквимольной смеси $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$ скорость роста степени сульфирования замедляется после 6 ч. Вместе с ионообменной емкостью закономерно увеличиваются влагопоглощение и толщина мем-

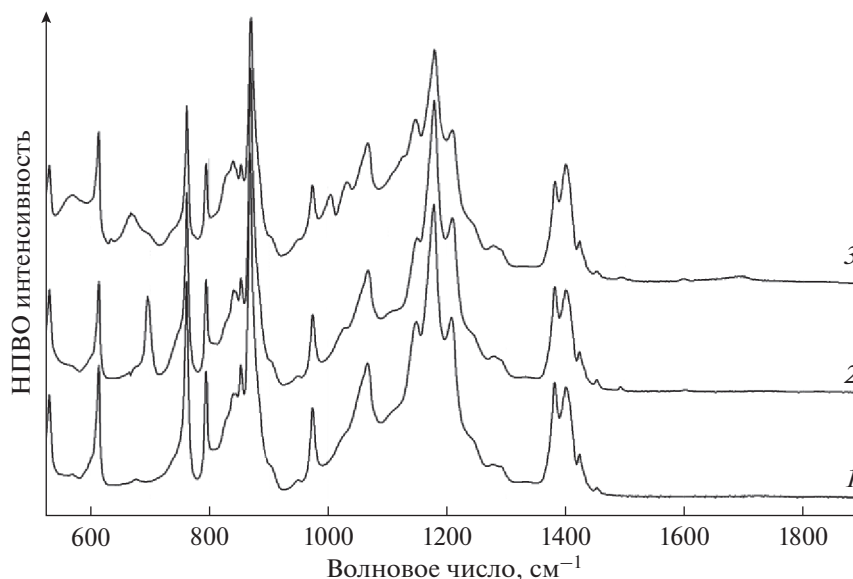


Рис. 3. НПВО ИК-Фурье спектры исходной пленки ПВДФ (1), привитого сополимера ПВДФ-п-ПС (2), мембраны ПВДФ-Ас-6 (3).

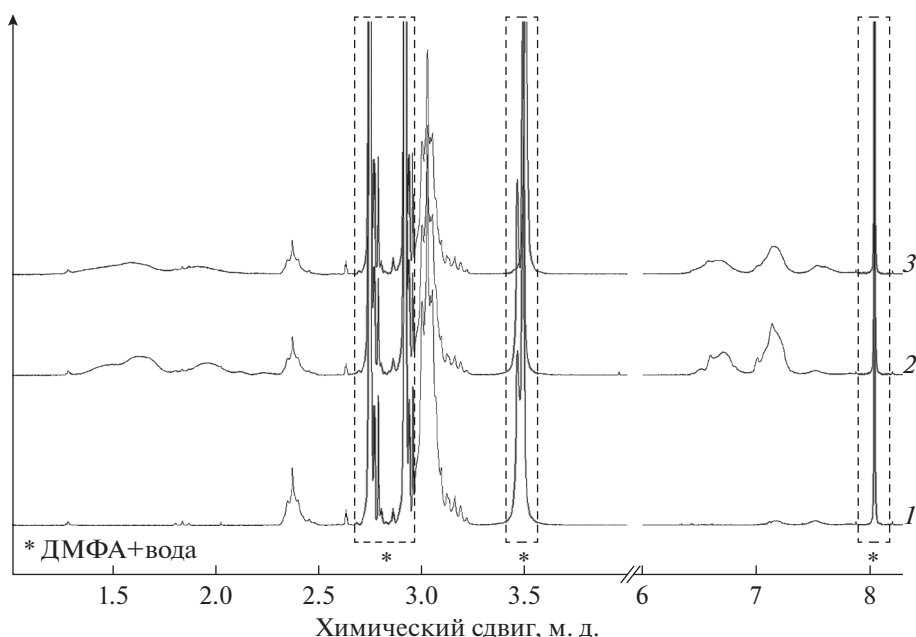


Рис. 4. ^1H ЯМР спектры ПВДФ (1), ПВДФ-п-ПС (2), ПВДФ-Ас-3 (3) в d_7 -ДМФА.

бран (табл. 2). Однако с увеличением времени сульфирования влагопоглощение мембран растет быстрее, чем ионообменная емкость, что приводит к возрастанию степени гидратации с 4 до 20 молекул воды на одну сульфогруппу. По всей видимости, это связано с возрастанием доли гидрофильного полимера, гидратацию которого сдерживает гидрофобная матрица из ПВДФ и непрореагировавшего ПС.

С ростом степени сульфирования ионная проводимость должна увеличиваться, однако в связи с явлением перколяции переход к высокой ионной проводимости носит скачкообразный характер. Ключевое различие между используемыми сульфорирующими системами, помимо скорости сульфирования, видно на зависимости проводимости от ионообменной емкости мембран (рис. 6). Для хлорсульфоновой кислоты увеличение ионной

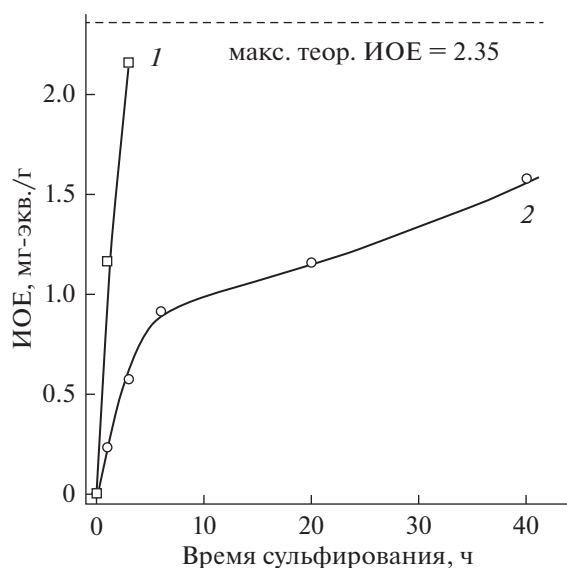


Рис. 5. Зависимость ионообменной емкости мембран, сульфированных хлорсульфоновой кислотой (1) и сульфорирующей смесью $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$ (2), от времени сульфирования.

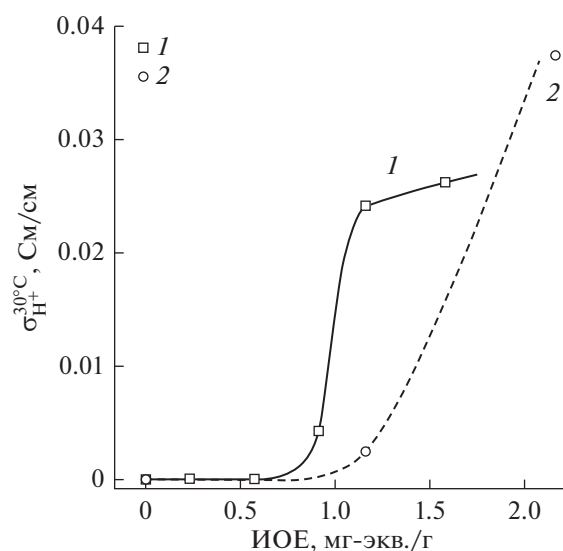


Рис. 6. Зависимость ионной проводимости от ионообменной емкости мембран, сульфированных сульфорирующей смесью $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$ (1) и хлорсульфоновой кислотой (2), при 30°C .

Таблица 2. Толщина, ионообменная емкость, влагопоглощение и числа гидратации исследуемых материалов в протонной форме

Образец	Толщина*, мкм	ИОЕ, ммоль/г	Влагопоглощение*, %	$\lambda(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3\text{H})$
ПВДФ-Ас-1ч	65	0.23	1.6	3.8
ПВДФ-Ас-3ч	67	0.57	8.0	7.8
ПВДФ-Ас-6ч	68	0.91	19.8	12
ПВДФ-Ас-20ч	77	1.16	40.7	20
ПВДФ-Ас-40ч	84	1.58	64.1	23
ПВДФ-СІ-1ч	78	1.16	27.9	13
ПВДФ-СІ-3ч	93	2.16	94.6	24

* В контакте с водой.

проводимости происходит при большей ионообменной емкости.

Для определения причины различия зависимостей проводимости от ионообменной емкости мембран при использовании разных сульфидирующих агентов было проведено исследование распределения элементов с помощью РСМА по толщине мембран (рис. 7). Стоит обратить внимание на образцы ПВДФ-СІ-1 и ПВДФ-Ас-20 (рис. 7, 2, 3), имеющие одинаковую ИОЕ и разную проводимость: в центральной части поперечного среза мембраны ПВДФ-Ас-20, сульфированной ацетилсульфатом, содержание серы и натрия, соответствующих сульфогруппам в Na^+ форме, оказалось значительно выше (1.06 и 1.47 ат. %), чем таковое в образце ПВДФ-СІ-1 (0.56 и 0.63 ат. %). По всей видимости, при использовании менее активного сульфидирующего агента $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{CH}_3\text{COOH}$ происходит более равномерное сульфирование полистирола при одинаковой степени сульфирования. Вероятно, это связано с меньшим влиянием диффузионного фактора на процесс сульфирования в этом случае.

Даже после достижения максимальной степени сульфирования содержание сульфогрупп в центральной части мембраны ПВДФ-СІ-3 меньше, чем вблизи поверхности пленки (рис. 7, 4). Это связано с тем, что в полученных мембранах полистирол в процессе прививки распределяется

неравномерно — у краев его содержание значительно выше. Такое распределение привитого полимера для радиационно-привитых сополимеров хорошо известно и связывается с гетерогенным протеканием процесса прививки — продвижением ее фронта в центр пленки со временем [43, 44].

Механические свойства и газопроницаемость. Сравнение с мембранами типа Nafion®212

Для мембраны имеющей наибольшую степень сульфирования (ПВДФ-СІ-3) и исходной пленки ПВДФ были охарактеризованы механические свойства и газопроницаемость (табл. 3). Введение сульфированного привитого полистирола в пленку ПВДФ понижает модуль Юнга, предел вынужденной эластичности и прочность материала. Однако несмотря на это, перечисленные выше механические характеристики полученных мембран оказываются выше, чем для Nafion®212. По всей видимости, это связано с довольно высокой степенью кристалличности ПВДФ — 50–70% [45]. С учетом “разбавления” сульфированным полистиролом это соответствует 25–35% кристалличности полученной мембраны, в то время как для Nafion®212 этот показатель колеблется в диапазоне 14–20% [46].

Для привитых мембран основной вклад в газопроницаемость вносит перенос через сульфиро-

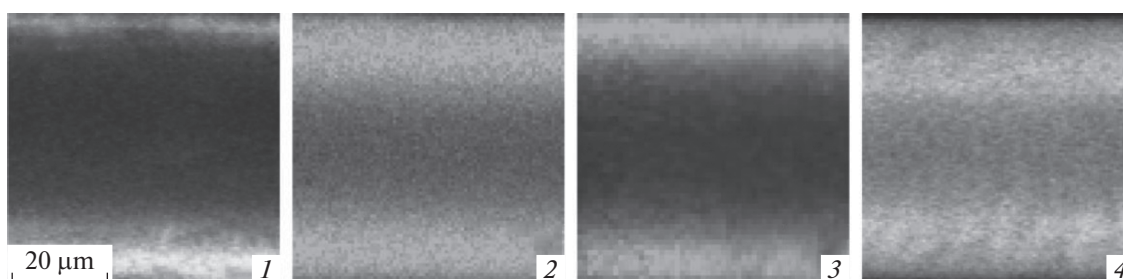


Рис. 7. Распределение серы по толщине пленки для мембран ПВДФ-Ас-1 (1), ПВДФ-Ас-20 (2), ПВДФ-СІ-1 (3) и ПВДФ-СІ-3 (4).

Таблица 3. Механические свойства, ионная проводимость и газопроницаемость мембран ПВДФ-Cl-3 и Nafion®212, а также исходной пленки ПВДФ

Свойство	ПВДФ-Cl-3	ПВДФ	Nafion®212
Модуль Юнга, МПа	950 ± 100	1460 ± 170	139 ± 10*
Предел вынужденной эластичности, МПа	27.3 ± 0.2	45 ± 1	6.0 ± 0.3*
Прочность, МПа	34 ± 1	38 ± 5	22.0 ± 4.0*
Деформация при разрыве, %	72 ± 3	31 ± 16	227 ± 56*
$\sigma_{\text{H}^+}^{30^\circ\text{C}}$ в воде, мСм/см	37.5	—	16.8
$\sigma_{\text{H}^+}^{80^\circ\text{C}}$ в воде, мСм/см	51.7	—	24.8
$P(\text{H}_2) \times 10^8$, см ² /с	6 ± 1	0.2 ± 0.04	21.4 ± 0.2

* Мембраны выдержаны при RH = 95%, измерение проведено при RH = 20% [37].

ванный гидратированный полистирол, о чем свидетельствует низкая газопроницаемость исходной пленки ПВДФ. В целом газопроницаемость мембран ПВДФ-Cl-3 в три раза меньше газопроницаемости Nafion®212. Помимо преимуществ в газопроницаемости проводимость образца ПВДФ-Cl-3 в два раза выше. Вероятно, это связано с относительно большими значениями ионообменной емкости 2.2 мг-экв./г и чисел гидратации сульфогрупп 24 H₂O/—SO₃H для мембраны ПВДФ-Cl-3 (для Nafion®212 эти параметры составляют 0.9 мг-экв./г и 13.8 H₂O/—SO₃H соответственно) [37]. Таким образом, разработанные материалы перспективны для использования в низкотемпературных топливных элементах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование раствора смеси хлорсульфоновой и уксусной кислот, вместо хлорсульфоновой кислоты, в реакции гетерогенного сульфирования привитого полистирола уменьшает скорость сульфирования, однако увеличивает равномерность распределения сульфогрупп по толщине материала, что вероятно связано с уменьшением вклада диффузии реагентов в кинетику процесса за счет уменьшения реакционной способности кислоты. Таким образом, впервые показано, что использование менее активного сульфорирующего агента для гетерогенного сульфирования позволяет настраивать степень гидратации мембран за счет контроля степени сульфирования полистирола.

Полученные ионпроводящие мембраны по величине ионной проводимости и механическим свойствам превосходят широко известные коммерческие перфторсульфокатионитовые мембраны Nafion®212 и могут рассматриваться в качестве перспективного электролита для низкотемпературных топливных элементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur M., Pal K.* Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint // *J. Energy Storage.* 2019. V. 23. P. 234–249. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.020>
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen energy: development prospects and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 627–643. <https://doi.org/10.1070/rcr5014>
3. *Sazali N., Salleh W.N.W., Jamaludin A.S., Razali M.N.M.* New perspectives on fuel cell technology: A brief review // *Membranes (Basel).* 2020. V. 10. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
4. *Fan L., Tu Z., Chan S.H.* Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review // *Energy Reports.* 2021. V. 7. P. 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>
5. *Singla M.K., Nijhawan P., Oberoi A.S.* Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>
6. *Wang Y., Ruiz Diaz D.F., Chen K.S., Wang Z., Adroher X.C.* Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells: A review // *Mater. Today.* 2020. V. 32. P. 178–203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>
7. *Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А.* Лантансодержащие протонные электролиты со структурой перовскита // *Мембраны и мембранные технологии.* 2021. V. 11. P. 83–109. <https://doi.org/10.1134/S221811722102005X>
8. *Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецов И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б.* Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и мембранные технологии.* 2021. V. 11 P. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050023>

9. Zhu L.Y., Li Y.C., Liu J., He J., Wang L.Y., Du Lei J. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications // *Pet. Sci.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.004>
10. Prikhno I.A., Safronova E.Y., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity, *Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 265–271. <https://doi.org/10.1134/s2517751620040095>
11. Gubler L., Scherer G.G. Trends for fuel cell membrane development // *Desalination.* 2010. V. 250. P. 1034–1037. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.101>
12. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 499–561. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003>
13. Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabelli D., Güven O. Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 63. P. 1–41. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.002>
14. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Current progress in membranes for fuel cells and reverse electrodialysis // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.001>
15. Kucera F., Jancar J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 3. P. 783–792.
16. Khomein P., Ketelaars W., Lap T., Liu G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 137. P. 110471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>
17. Francisco-Vieira L., Benavides R., Cuara-Diaz E., Morales-Acosta D. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 12492–12499. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>
18. Elabd Y.A., Hickner M.A. Block copolymers for fuel cells // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 1–11. <https://doi.org/10.1021/ma101247c>
19. Raja Rafidah R.S., Rashmi W., Khalid M., Wong W.Y., Priyanka J. Recent progress in the development of aromatic polymer-based proton exchange membranes for fuel cell applications // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051061>
20. MacKsasitorn S., Changkhamchom S., Sirivat A., Siemanond K. Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries // *High Perform. Polym.* 2012. V. 24. P. 603–608. <https://doi.org/10.1177/0954008312446762>
21. Jeong Y.G., Seo D.W., Lim Y.D., Jin H.M., Islam Mollah M.S., Ur S.C., Pyun S.Y., Kim W.G. Synthesis and characterization of sulfonated bromo-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-co-(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) copolymer as proton exchange membrane // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 1425–1430. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.012>
22. Yang S., Gong C., Guan R., Zou H., Dai H. Sulfonated poly(phenylene oxide) membranes as promising materials for new proton exchange membranes // *Polym. Adv. Technol.* 2006. V. 17. P. 360–365. <https://doi.org/10.1002/pat.718>
23. Pitia E., Batra S., Cakmak M., Shaw M., Weiss R.A. A continuous process for manufacturing proton-exchange membranes featuring z-direction-aligned, proton-conducting particles or polymers // *Polym. Eng. Sci.* 2022. V. 62. P. 319–335. <https://doi.org/10.1002/pen.25774>
24. Weinertová K., Křivčík J., Neděla D., Stránská E., Václavíková N. Optimization of polyethylene binder for heterogeneous ion exchange membrane manufacture to improve its mechanical stability // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 46415. P. 46415. <https://doi.org/10.1002/app.46415>
25. Křivčík J., Neděla D., Weinertová K., Stránská E. Non-laminated ion-exchange membranes // *Desalin. Water Treat.* 2017. V. 75. P. 15–19. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20592>
26. Ben Youcef H., Henkensmeier D., Balog S., Scherer G.G., Gubler L. Copolymer synergistic coupling for chemical stability and improved gas barrier properties of a polymer electrolyte membrane for fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 7059–7068. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.208>
27. Rajput A., Khan H., Raj S.K., Kothandaraman R., Kulshrestha V. Styrene-co-DVB grafted PVDF proton exchange membranes for vanadium redox flow battery applications // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. P. 1930–1938. <https://doi.org/10.1039/d0ma00496k>
28. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 207. P. 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.041>
29. Chalykh A.E., Tverskoy V.A., Aliev A.D., Gerasimov V.K., Nikulova U.V., Stepanenko V.Y., Khasbiullin R.R. Mechanism of Post-Radiation-Chemical Graft Polymerization of Styrene in Polyethylene // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. P. 2512. <https://doi.org/10.3390/polym13152512>
30. Nishimura M., Mizutani Y. Correlation between structure and properties of cation-exchange membranes prepared by the paste method // *J. Appl. Electrochem.* 1981. V. 11. P. 165–171. <https://doi.org/10.1007/BF00610976>
31. Safronova E.Y., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 515. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.006>
32. Sproll V., Handl M., Hiesgen R., Friedrich K.A., Schmidt T.J., Gubler L. Membrane architecture with ion-conducting channels through swift heavy ion induced graft copolymerization // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 24826–24835. <https://doi.org/10.1039/c7ta07323b>

33. *Sproll V., Nagy G., Gasser U., Embs J.P., Obiols-Rabasa M., Schmidt T.J., Gubler L., Balog S.* Radiation Grafted Ion-Conducting Membranes: The Influence of Variations in Base Film Nanostructure // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 4253–4264. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00180>
34. *Kusumoto K., Mizutani Y.* New anion-exchange membrane resistant to organic fouling // *Desalination*. 1975. V. 17. P. 121–130. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)84084-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)84084-9)
35. *Angyal S.J.* Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent by R. J. Cremlen, 2003. https://doi.org/10.1071/CH00311_BR
36. *Alshehri J.A., Benedetti A.M., Jones A.M.* A novel exchange method to access sulfated molecules // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72500-x>
37. *Сафронова Е.Ю., Осипов А.К., Ярославцев А.Б.* Перфторированные протонпроводящие сульфосодержащие мембраны с короткой боковой цепью Aquivion: транспортные и механические свойства // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. С. 34–41. <https://doi.org/10.1134/s2218117218010042>
38. *Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B.* The influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. P. 50644. <https://doi.org/10.1002/app.50644>
39. *Allayarov S.R., Konovalova T.A., Waterfield A., Focsan A.L., Jackson V., Craciun R., Kispert L.D., Thrasher J.S., Dixon D.A.* Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers. EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene // *J. Fluor. Chem.* 2006. V. 127. P. 1294–1301. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.06.011>
40. *Betz N., Petersohn E., Le Moël A.* Swift heavy ions effects in fluoropolymers: Radicals and crosslinking // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 1996. V. 116. P. 207–211. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00125-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00125-5)
41. *Shishlov N.M., Khursan S.L.* Effect of ion interactions on the IR spectrum of benzenesulfonate ion. Restoration of sulfonate ion symmetry in sodium benzenesulfonate dimer // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1123. P. 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.030>
42. *Russo S., Behari K., Chengji S., Pianca M., Barchiesi E., Moggi G.* Synthesis and microstructural characterization of low-molar-mass poly(vinylidene fluoride) // *Polymer (Guildf)*. 1993. V. 34. P. 4777–4781. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90718-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90718-P)
43. *Sproll V., Schmidt T.J., Gubler L.* Grafting design: A strategy to increase the performance of radiation-grafted membranes // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 174–180. <https://doi.org/10.1002/pi.5041>
44. *Wallasch F., Abele M., Gubler L., Wokaun A., Müller K., Scherer G.G.* Characterization of radiation-grafted polymer films using CP/MAS NMR spectroscopy and confocal Raman microscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125. P. 3500–3508. <https://doi.org/10.1002/app.36675>
45. *Mark J.E.* Polymer data handbook, Oxford university press, 2009.
46. *Kusoglu A., Weber A.Z.* New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>

Effect of Sulfonation Conditions on the Properties of Ion-Conducting Membranes Based on Polystyrene Grafted on Gamma-Irradiated Polyvinylidene Fluoride Films

D. V. Golubenko^{1,*}, V. R. Malakhova², P. A. Yurova¹, M. V. Evsiunina³, and I. A. Stenina¹

¹IGIC RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119991 Russia

²HSE, Faculty of Chemistry, Vavilova Street, 7, Moscow, 117312 Russia

³MSU, Faculty of Chemistry, 1-3, Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: golubenkodaniel@yandex.ru

Process of heterogeneous sulfonation of a radiation-induced grafted copolymer of polystyrene and polyvinylidene fluoride depending on the reaction time and the type of sulfonating agent (chlorosulfonic acid or its equimolar mixture with acetic acid) is studied. The water uptake, ion-exchange capacity and ionic conductivity of the prepared membranes are characterized. The composition and morphology of materials at different synthesis stages were analysed by FT-IR spectroscopy, ¹H NMR, EPR, elemental analysis, scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray microanalysis. The ionic conductivity of the prepared materials exceeds that of Nafion®212 membranes, a benchmark electrolyte for low-temperature fuel cells. The mechanical properties and hydrogen gas permeability of the membrane with the highest ionic conductivity (52 mS/cm at 80°C in contact with water) are also better than those of the Nafion®212 membrane.