

ПОЛИМЕРНЫЕ
МЕМБРАНЫ

УДК 541(64+136):537.31

ФОРМИРОВАНИЕ В МЕМБРАНЕ НАФИОН ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО
СШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

© 2019 г. Е. А. Сангинов^а, К. С. Новикова^{а,*},
Н. Н. Дремова^а, Ю. А. Добровольский^а

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка, Московская обл., пр. ак. Семенова, 1, Россия

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

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 18.07.2018 г.

Принята в печать 06.08.2018 г.

Разработан метод *in situ* модификации перфторированных протонпроводящих мембран Нафион полиэлектролитом на основе сульфированного сшитого полистирола. Метод заключается в проведении радикальной сополимеризации стирола с дивинилбензолом непосредственно в транспортных каналах Нафиона с последующим сульфированием. Использован смешанный растворитель диметилсульфоксид–изопропанол, обеспечивающий, с одной стороны, эффективное набухание мембраны Нафион, а с другой – диффузию неполярных мономеров в гидрофильные транспортные каналы мембраны. Это позволило получить образцы с однородным распределением полиэлектролита по толщине мембраны. Разработанный метод дает возможность значительно увеличить концентрацию носителей заряда и протонную проводимость мембран.

DOI: 10.1134/S2308113919010091

Создание и исследование полимерных протонпроводящих мембран, являющихся основным компонентом низкотемпературных топливных элементов, представляет значительный научный и практический интерес [1–5]. Наибольшее развитие получили работы по исследованию перфторированных сульфокатионитных мембран типа Нафион, обладающих высокой протонной проводимостью, достигающей 0.1 См/см для насыщененной водой мембран, и проявляющих высокую химическую стабильность. Однако ряд недостатков, таких как неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком содержании воды и высокие значения проницаемости топлива (водорода и спиртов) через мембрану, ограничивают их практическое применение [4–8]. В связи с этим, значительные усилия исследовательских групп направлены на улучшение транспортных характеристик мембран, в частности путем направленной их модификации различными соединениями. Наиболее известны подходы с введением неорганических добавок, в качестве которых чаще всего используют оксидные и солевые соединения, прочно удерживающие адсорбированную воду, и неорганические протонпроводящие электролиты. Наблюдаемое увеличение протонной проводимости при допировании обычно связывают с увеличением числа подвиж-

ных протонов и равновесного содержания воды, обеспечивающей формирование транспортных каналов, с появлением альтернативных путей переноса протона (например, по поверхности гидрофильных частиц допанта), а также с увеличением площади узких каналов, лимитирующих транспорт протонов [5–11]. Благодаря существенному вкладу гидрофильных транспортных каналов в диффузию газов [12–14], модификация мембран протонпроводящими добавками может повлечь уменьшение не только проницаемости метанола [2, 4–8], но и водорода [15].

Перспективным подходом, обеспечивающим контроль над морфологией и транспортными свойствами протонпроводящих мембран, может оказаться модификация, которая позволит жестко фиксировать разветвленную сеть транспортных каналов, образующихся при набухании мембраны. Можно ожидать, что такая фиксация каналов предотвратит их разрушение при высушивании и, соответственно, окажет значительное влияние на протонную проводимость при низком влажностном содержании. Наличие развитой сети гидрофильных каналов в водонасыщенных мембранах Нафион недавно было показано авторами работы [16], впервые представившими 3D-структуру мембраны Нафион, реконструированной из данных криогенной ПЭМ-томографии.

Одним из подобных способов, позволяющих направленно управлять структурой транспортных каналов мембран, является их модификация протяженными 1D- и 2D-наноструктурами. Так, например, значительное улучшение протонной проводимости мембраны Нафион, в том числе в условиях низкой влажности, было достигнуто при ее модификации оксидом графена, функционализированным фосфоновой кислотой [17]. Введение даже 2 мас. % наполнителя влечет значительный рост протонной проводимости (в ~2 и 6.6 раза при 100 и 40 отн. % влажности соответственно). Изготовлены и исследованы композитные мембраны на основе Нафиона и протонпроводящих полимерных волокон из сульфированного полистирола, полученных электропрядением из раствора ПС с последующим сульфированием [18]. Несмотря на невысокие значения обменной емкости волокон, композитные мембраны на их основе характеризуются повышенными значениями влагосодержания и протонной проводимости. При температуре 80°C проводимость композитных мембран, содержащих волокна диаметром 0.98 мкм, достигает 0.18 и ~0.004 См см⁻¹ при 100 и 20 отн. % влажности соответственно. На основании данных электронной микроскопии и протонной проводимости авторы работы [18] предположили агрегацию сульфогрупп Нафиона на поверхности полимерных волокон, способствующую формированию развитой сетки транспортных каналов.

Подобный способ управления морфологией мембран заключается в синтезе протонпроводящих полимерных добавок внутри транспортных каналов набухшей мембраны [19–25]. Впервые успешная модификация мембран Нафион такими добавками методом *in situ* была осуществлена путем радиационно- и плазма-инициируемой полимеризации винилфосфоновой кислоты и стирола [19, 20]. Однако, как известно, ионизирующее излучение приводит к деградации мембран Нафион и уменьшению концентрации носителей заряда [26, 27]. Здесь, наиболее перспективным методом осуществления модификации *in situ* является проведение полимеризации в присутствии радикальных инициаторов полимеризации. Данный способ был использован для модификации Нафиона взаимопроницающими полимерными сетками путем сополимеризации стиролсульфоната натрия с дивинилбензолом в каналах мембраны Нафион, предварительно набухшей в ДМФА [21]. Только экспериментальных данных по характеристике полученных материалов, включая содержание полимерного допанта, обменной емкости и протонной проводимости, в работе не представлено. Описан также метод модифицирования мембран ПС в сверхкритическом CO₂ [22]. В этом случае исходную мембрану Нафион пропитывали мономером и инициато-

ром ДАК в сверхкритическом CO₂ при 38°C и 25 МПа, после чего проводили полимеризацию при 80°C и 10 МПа с последующим сульфированием. Этот метод позволяет вводить до 30 мас. % полистирола, что, в свою очередь, понижает проницаемость метанола через мембрану в ~2.3 раза. Несмотря на то что обменная емкость полученных мембран невысока (~1.0 ммоль Н⁺/г, тогда как теоретическая обменная емкость образца с содержанием ПС 30 мас. % составляет 2.48 ммоль Н⁺/г), протонная проводимость композита на 11% превышает проводимость исходной мембраны Нафион. Ранее в работе [25] также был исследован метод *in situ* модификации мембран Нафион сульфированным сшитым ПС, позволяющим вводить до 10 мас. % ПС и значительно увеличить обменную емкость мембран и протонную проводимость в широком диапазоне содержания воды. Модифицированные образцы были получены выдерживанием мембран Нафион в этанольном растворе мономеров в присутствии бензоилпероксида при повышенных значениях температуры. Вследствие того что ПС нерастворим в спирте, его образование сопровождалось высаживанием как в реакционной среде, так и в объеме мембраны с образованием довольно крупных агломератов, обуславливающих появление сильной опалесценции в модифицированных образцах даже при небольшой степени модифицирования. Кроме того, низкая растворимость ПС в спирте может стать причиной неоднородного распределения полимерной добавки по толщине мембраны. Несмотря на то что сульфированный ПС легко деструктурирует в условиях работы водородно-воздушных топливных элементов, получаемые мембраны могут найти применение в метанольных топливных элементах, а разрабатываемый метод в дальнейшем может быть использован для модификации другими, химически более стабильными протонпроводящими полимерами.

Цель настоящей работы – развитие метода *in situ* модификации мембран Нафион путем формирования в их транспортных каналах трехмерной сетки полиэлектролитов на основе сульфированного ПС, обеспечивающего эффективную модификацию и однородное формирование полимерной добавки по всему объему протонпроводящей мембраны Нафион. Для пластификации мембран и последующего синтеза ПС в их матрице в работе были использованы смешанные растворители на основе диметилсульфоксида, обеспечивающего хорошую совместимость с ПС и набухание полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы мембраны Нафион-115 фирмы “DuPont” предварительно выдерживали в 5 мас. % H₂O₂ при 60°C в течение 1 ч, промывали дистил-

лированной водой и обрабатывали 0.1 н раствором HCl (о.с.ч.) в течение 30 мин при 60°C с последующим промыванием дистиллированной водой. Для перевода мембран в форму Na⁺ их выдерживали сначала в 1 моль/л растворе NaOH (х.ч.) в течение 30 мин, затем в раствор добавляли равный объем этанола и выдерживали при перемешивании в течение еще 30 мин с последующим многократным промыванием дистиллированной водой.

Стирол (99%) и раствор ДВБ (55%) в диэтилбензолах фирмы “Aldrich” перед использованием пропускали через колонку с активированным Al₂O₃ для удаления ингибитора. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали бензоилпероксид (БП) фирмы “Aldrich”.

Получение модифицированных мембран Нафион

Модификацию мембран Нафион сульфированным ПС осуществляли следующим способом. Высушенные образцы мембраны в форме Na⁺ выдерживали при комнатной температуре в растворе стирола с ДВБ в присутствии инициатора в течение 30 мин при продувании аргоном. После этого реакционную смесь нагревали при температуре 60°C. По окончании эксперимента, образцы промывали последовательно толуолом, изопропанолом и водой, очищали от образовавшегося на их поверхности полимера и высушивали сначала в сушильном шкафу при 60°C 3 ч, затем в эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы. Содержание сшитого ПС в мембране ($W_{\text{ПС}}$, мас. %) определяли по формуле

$$W_{\text{ПС}} = (m_{\text{мод}} - m_{\text{исх}}) / m_{\text{исх}},$$

где $m_{\text{мод}}$ и $m_{\text{исх}}$ – массы модифицированной и исходной мембран в форме H⁺, г.

Сульфирование композитных мембран проводили в концентрированном растворе H₂SO₄ при 90°C в течение 48 ч в атмосфере аргона. По окончании реакции мембраны многократно промывали дистиллированной водой, трижды выдерживали в 0.5 моль/л раствор HCl (о.с.ч.) в течение 30 мин при 60°C с последующим промыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Методы исследования

Обменную емкость мембран определяли кислотно-основным титрованием образцов, помещенных в 1 моль/л раствор NaCl. Для установления влагосодержания образцы помещали в герметичные эксикаторы, в которых постоянное давление паров воды поддерживали насыщенными растворами солей (влажность, отн. %): LiCl (15%), MgCl₂ (32%), NaBr (58%) и NaCl (75%). Образцы выдерживали при комнатной температуре

до постоянной массы. Содержание воды в мембранах (мас. %) находили как отношение количества абсорбированной воды к массе сухой мембраны, полученной высушиванием при 60°C в течение 6 ч и далее в эксикаторе с P₂O₅ при комнатной температуре в течение трех суток.

Состав образцов анализировали методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-фурье-спектрометре “Vertex 70V” (“Bruker Optik GmbH”, Германия) с алмазной приставкой фирмы “Bruker”. Спектры регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, число сканов 50. Далее интенсивности полос на рисунках спектров приведены в единицах НПВО.

Микроструктуру образцов рассматривали на сканирующем электронном микроскопе “Zeiss LEO SUPRA 25”, снабженном EDX-системой для микроанализа. Исследовали образцы, которые предварительно перевели в форму Cs⁺, а на их поверхность напылили углерод. Для изучения поперечного сечения, мембраны замораживали в жидком азоте и разламывали.

Протонную проводимость мембран устанавливали методом импедансной спектроскопии на импедансметре Z-3000 (“Элинс”, Россия) в интервале частоты от 100 Гц до 1 МГц на симметричных ячейках углерод–мембрана–углерод с активной площадью 0.2 см² при 30°C. Сопротивление образцов определяли из годографов импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений. Удельную проводимость мембран σ [См/см] рассчитывали по соотношению $\sigma = d / (R_m S)$, где d – толщина исследуемой мембраны (см), R_m – сопротивление мембраны (Ом), S – площадь электрического контакта (см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование в матрице Нафион протонпроводящей полимерной сетки на основе сульфированного ПС было проведено в два этапа. На первом этапе осуществлена химически-иницируемая радикальная сополимеризация стирола с ДВБ. Для исключения протекания побочных реакций в условиях сильноокислой среды в качестве исходной матрицы была использована мембрана Нафион, в которой протоны замещены на ионы натрия. Введение ионогенных групп осуществлялось путем сульфирования полученных композитных мембран концентрированной серной кислотой.

Для успешной модификации мембран требуется обеспечение совместимости неполярного мономера с гидрофильными транспортными каналами Нафион. Наиболее подходящими растворителями являются апротонные диполярные растворители ДМСО и ДМФА. В таких растворите-

Таблица 1. Результаты оптимизации состава смеси для модифицирования мембран Нафион-115 сшитым ПС ($T = 60^\circ\text{C}$, 1 мол. % инициатора, 16 ч в атмосфере аргона)

Опыт, №	Отношение реагентов*	$W_{\text{ПС}}$, мас. %	Описание
1	5 : 4 : 1 : 0	Следы	Прозрачный, бесцветный гель
2	5 : 3 : 2 : 0	Следы	Прозрачный, бесцветный гель
3	2 : 1 : 0.8 : 1.6	23	Прозрачный гель, легкая опалесценция
4	2 : 1 : 0.8 : 3.2	9	Белый непрозрачный гель
5	2 : 0 : 0.4 : 1.6	30	Белый непрозрачный гель
6	2 : 0 : 0.4 : 1.6**	15	Белый непрозрачный осадок

* Мономер : толуол : ДМСО : *изо*-PrOH (об.), 2 мол. % ДВБ; ** этиловый спирт.

лях Нафион эффективно набухает (степень набухания $>100\%$), что важно для диффузии стирола в матрицу и эффективного протекания радикальной полимеризации стирола; при этом ПС совместим с этими растворителями. В то же время, было обнаружено, что выдерживание в указанных растворителях и их смеси с толуолом (1 : 1) мембран Нафион, в том числе в ионной форме Na^+ , при 60°C происходит частичное растворение и вымывание из них сульфосодержащих групп. В связи с этим, для уменьшения пластифицирующего эффекта полярного растворителя были исследованы системы с низким содержанием ДМСО (5, 10 и 20 об. %). Выдерживание образцов в таких смесях приводит к незначительному набуханию при комнатной температуре (6–8 мас. %). При температуре 60°C степень набухания увеличивается до 25–35 мас. %, но растворения не происходит. Масса мембран после промывания водой и сушки не изменяется. Выдерживание мембран Нафион в форме Na^+ в этих растворах, в которых часть толуола была заменена на стирол с ДВБ (2 мол. %), в присутствии инициатора при 60°C приводит к образованию прозрачного геля. При этом образования ПС в мембране не наблюдается, даже при содержании в смеси 20 об. % ДМСО (табл. 1, опыты 1 и 2), что, вероятно, связано с высокой диэлектрической проницаемостью ДМСО ($\epsilon^{25} = 48.9$) и, соответственно, высокой ионной силой электролита в мембране, препятствующей диффузии неполярного мономера в поры мембраны (эффект “высаливания”). Для уменьшения вклада этого эффекта, в систему был добавлен изопропанол. Последний является менее полярным растворителем, чем ДМСО, этанол или метанол ($\epsilon_{\text{изо-PrOH}}^{25} = 18.3$, $\epsilon_{\text{EtOH}}^{20} = 25.7$, $\epsilon_{\text{MeOH}}^{25} = 32.6$), но в нем хорошо набухает мембрана Нафион.

Введение изопропанола в реакционную смесь влечет заметное образование ПС в матрице мембраны: за 16 ч реакции количество внедренного ПС, в зависимости от состава реакционной сре-

ды, составило 9–30 мас. %, при этом даже при двукратном избытке изопропанола (по отношению к ДМСО) в реакционной смеси образуется бесцветный прозрачный гель с легкой опалесценцией. Таким образом, был определен оптимальный состав смеси растворителей, обеспечивающий, с одной стороны, совместимость растворителя с образующимся ПС (что исключает его преждевременное высаживание в матрице Нафион), а с другой – эффективную диффузию неполярного мономера в транспортные каналы мембраны Нафион. С увеличением количества изопропанола (*изо*-PrOH/ДМСО = 4 (об.)) в реакционной смеси образуется уже непрозрачный гель, при этом помутнение наблюдается только после первых 8 ч реакции. Важно, что при использовании в составе смеси этанола вместо изопропанола высаживание ПС наблюдается уже через 1–1.5 ч при сравнимой скорости модификации мембран.

При полимеризации до высокой степени конверсии (с образованием геля в системе) возможно неоднородное распределение ПС по толщине протонпроводящей мембраны вследствие значительного увеличения вязкости раствора и ограничения диффузии реагентов внутрь мембраны. Поэтому были проведены эксперименты по получению композитных мембран при небольших значениях времени полимеризации (табл. 2). В результате, получены образцы композитных мембран, модифицированных сшитым ПС (до 5 мас. %), которые были использованы для дальнейших исследований. Примечательна существенная разница в количестве внедренного ПС в опытах 1 и 2, 3 табл. 2. Одной из причин этого, учитывая квадратичную зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора, является 1.5-кратное отличие в содержании инициатора. Кроме того, уменьшение концентрации инициатора также привело к увеличению индукционного периода, вероятно, по причине неполного удаления ингибиторов полимеризации из реакционной среды.

Таблица 2. Получение и свойства модифицированных мембран Нафион ($T = 60^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона)

Опыт, №	Содержание инициатора, мол. %	Время реакции, ч	$W_{\text{ПС}}$, мас. %	Обменная емкость, ммоль $\text{SO}_3\text{H}/\text{г}$	Степень сульфирования ПС, %
1	1.0	5	4.9	1.28	96
2	0.7	4	0.5	0.98	90
3	0.7	6.5	2.1	1.09	87
4	0.7	8.5	3.9	1.18	92
5	1.0	16	9.0	1.16	36
6	1.0	16	23.0	1.78	61

Примечание. Отношение реагентов мономер : толуол : ДМСО : *изо*-PrOH = 2 : 1 : 0.8 : 1.6 (об.), 2 мол. % ДВБ; для опыта 5 отношение составляет 2 : 1 : 0.8 : 3.2 (об).

По сравнению с работой [25], проведение полимеризации в более мягких условиях (60 вместо 90°C) приводит к заметному (>5 раз) уменьшению (с учетом концентрации мономера) скорости модификации мембран ПС. Напротив, невысокая скорость полимеризации способствует более однородному распределению ПС по объему полимерной матрицы.

Вследствие значительной толщины используемой коммерческой мембраны (~ 127 мкм), для подтверждения образования ПС в мембранах использовался метод ИК-спектроскопии НПВО.

Спектры исходной и модифицированной мембран Нафион в форме Na^+ представлены на рис. 1. Образование ПС сопровождается появлением в спектрах слабых полос при 698 , 1452 , 1493 и в диапазоне $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, относящихся к ПС [28, 29]. Среди них наибольшей интенсивностью отличается полоса при 700 см^{-1} , относящаяся к внеплоскостному скелетному деформационному колебанию бензольного кольца. Скелетные валентные колебания бензольного кольца приводят к появлению дублета при 1452 и 1493 см^{-1} . Валентные колебаний ароматических и алифатических групп

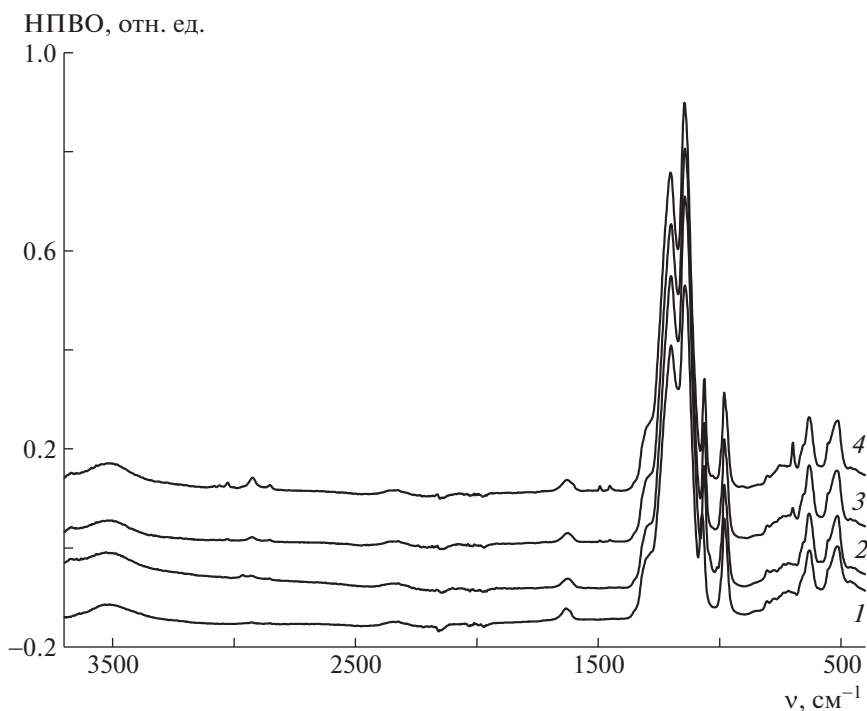


Рис. 1. ИК-спектры НПВО исходной мембраны Нафион (1) и мембран, модифицированных в форме Na^+ , с содержанием ПС 4.9 (2), 9.0 (3) и 23.0 мас. % (4).

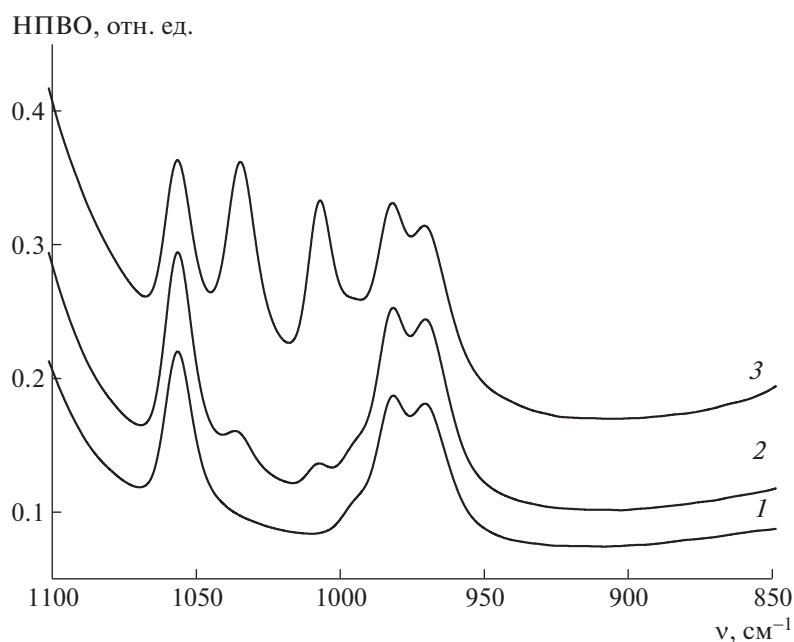


Рис. 2. ИК-спектры НПВО исходной мембраны Нафион (1) и мембран, модифицированных сульфированным ПС в форме H^+ при 100 отн. % влажности, с содержанием ПС 4.9 (2) и 23.0 мас. % (3), обменной емкостью 1.28 (2) и 1.78 ммоль/г (3).

СН наблюдаются в области $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Интенсивность всех этих полос возрастает по мере увеличения содержания ПС в Нафине. ИК-спектры самой матрицы в процессе модификации практически не меняются. В частности, наблюдаются интенсивные полосы симметричных и антисимметричных колебаний группы CF_2 при 1202 и 1146 см^{-1} соответственно, а также полосы средней интенсивности при 1063 см^{-1} (валентные симметричные колебания группы SO_3^-), 982 см^{-1} (валентные колебания групп $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) и ряд других [30–32].

С целью получения протонпроводящего полимера в порах Нафиона и увеличения концентрации носителей заряда внедренный в матрицу сшитый ПС был просульфирован. Образцы сульфировались концентрированной серной кислотой при 90°C в инертной атмосфере. Оптимальное время сульфирования составляло двое суток. В этих условиях обменная емкость полученных композитных мембран и степень набухания в воде максимальны. Более длительное сульфирование мембран приводит к уменьшению обменной емкости и степени набухания в воде, что, вероятно, связано с химической деструкцией ПС в жестких условиях и последующим вымыванием продуктов деструкции. Значения обменной емкости сульфированных мембран представлены в табл. 2. Видно, что при небольшой степени модификации ПС сульфировается практически количественно, степень сульфирования полимера составляет

$\sim 90\%$. Учитывая, что обменная емкость исходной мембраны Нафион, используемой в работе, составляет 0.95 ± 0.01 ммоль/г, в полученных модифицированных мембранах концентрация подвижных протонов на 3–30% превышает их концентрацию в исходной мембране. Образцы, полученные при больших значениях времени модификации (табл. 2, опыты 5 и 6), характеризуются невысокой обменной емкостью относительно теоретического значения, что, учитывая изменение массы образцов после сульфирования, связано с заметным вымыванием ПС. Использование концентрированной серной кислоты приводит к более высокой степени сульфирования, чем при использовании хлорсульфоновой кислоты. В последнем случае, степень сульфирования композитных мембран невысока (50–60%), вероятно, это связано с образованием побочных продуктов — сульфонов [25]. Сульфирование модифицированных мембран приводит к появлению характерных для сульфированного ПС полос поглощения при 1035 и 1007 см^{-1} в ИК-спектрах НПВО мембран в форме H^+ (рис. 2). По данным работ [29, 33] полоса 1035 см^{-1} относится к валентному симметричному колебанию $\text{S}=\text{O}$ группы SO_3^- сульфированного ПС. Отсутствие полосы поглощения 907 см^{-1} , характерной для колебаний $\text{S}-\text{O}$ недиссоциированной группы $-\text{SO}_2\text{OH}$, свидетельствует о том, что сульфогруппы внедренного ПС, несмотря на сильноокислую среду мембраны Нафион (концентрация носителей заряда для во-

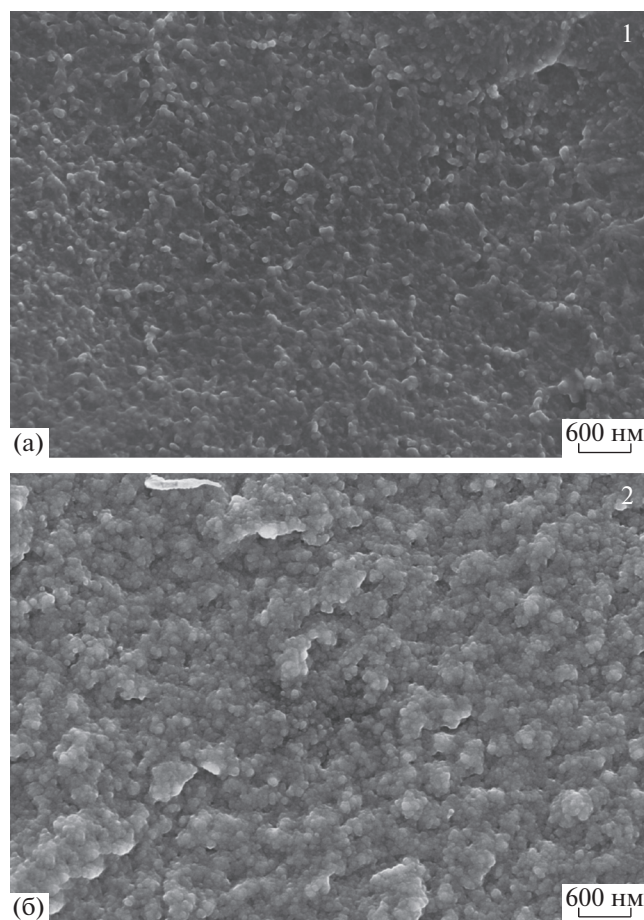


Рис. 3. Изображения СЭМ поперечных сколов: а – исходная мембрана Нафион (1); б – мембрана, модифицированная сульфированным ПС в форме Cs⁺ (ПС 23 мас. %, обменная емкость 1.78 ммоль/г).

донасыщенных мембран >1 моль/л), диссоциированы полностью, а подвижные протоны полимерной добавки могут принимать участие в ионном транспорте.

Морфология мембран, предварительно переведенных в Cs⁺-форму, была изучена методом СЭМ. На рис. 3 приведены сколы исходной мембраны Нафион и мембраны, модифицированной сшитым сульфированным ПС (23 мас. %). В отличие от исходной мембраны, на модифицированном образце можно выделить два типа надмолекулярных структур. Первый тип – глобулы с характерным размером около 50 нм, присутствующие также в исходной мембране, второй – надмолекулярные структуры размером несколько сотен нм. Появление в модифицированной мембране структур, обуславливающих более грубую поверхность по сравнению с поверхностью исходной мембраны, является, вероятно, следствием увеличения хрупкости образцов в условиях подготовки сколов для анализа. Распределение сульфированного ПС по толщине модифициро-

ванных мембран анализировали по содержанию цезия, отнесенного к содержанию фтора. Использование относительного содержания серы для анализа распределения ПС оказалось непригодным. Из-за потерь серы с испаряющимися продуктами в результате деструкции полимерной матрицы под электронным пучком ее содержание оказывается существенно заниженным (в 1.5–2 раза по отношению к цезию). Образцы с 2.1 и 4.9 мас. % ПС, полученные модификацией мембран в смеси растворителей при невысокой степени конверсии мономера, в целом характеризуются равномерным распределением сульфогрупп по толщине образцов (рис. 4, кривые 2 и 3). Относительная ошибка однородности распределения цезия составляет ~10–14%, что сравнимо с ошибкой распределения цезия в исходной мембране Нафион. Образец с большим содержанием ПС (23 мас. %), полученный при длительном времени модификации, характеризуется неоднородным распределением цезия по толщине мембраны (рис. 4, кривая 4). Различие в содержании цезия в 2 раза. Неоднородность распределения ПС в этом образце (с минимумом содержания ПС в приповерхностных слоях мембраны) может быть связана только с частичным вымыванием ПС из приповерхностных слоев, например в результате сульфирования в достаточно жестких условиях. Вымывание полистирола подтверждается меньшим приростом массы образца в результате сульфирования, чем ожидалось, исходя из степени сульфирования. Причина заметного вымывания ПС в образце, полученном при проведении полимеризации до образования геля в реакционной среде, может быть связана с большим вкладом в модификацию мембраны растворимых олигомеров, образуемых в условиях высокой вязкости раствора и низкой концентрации мономера. Так, использование смешанного растворителя на основе ДМСО и изопропанола позволяет проводить более однородную модификацию пленок, даже при введении большего количества ПС, чем при использовании этилового спирта (рис. 4, кривая 5). Обогащение приповерхностных слоев мембраны ПС может быть реализовано при соблюдении следующих условий: начальная концентрация мономеров в объеме мембраны должна быть невысока (намного ниже концентрации в реакционной среде и (или) содержания внедряемого ПС) и скорость полимеризации больше скорости диффузии мономеров в мембране. Поэтому можно предположить следующие причины существенного различия в распределении ПС. Во-первых, это более низкая температура полимеризации (60°C в данной работе вместо 90°C в работе [25]) и, соответственно, более низкая скорость образования ПС. Во-вторых, использование смешанного растворителя на основе ДМСО, совместимого с ПС, обеспечивает эффективную диффузию

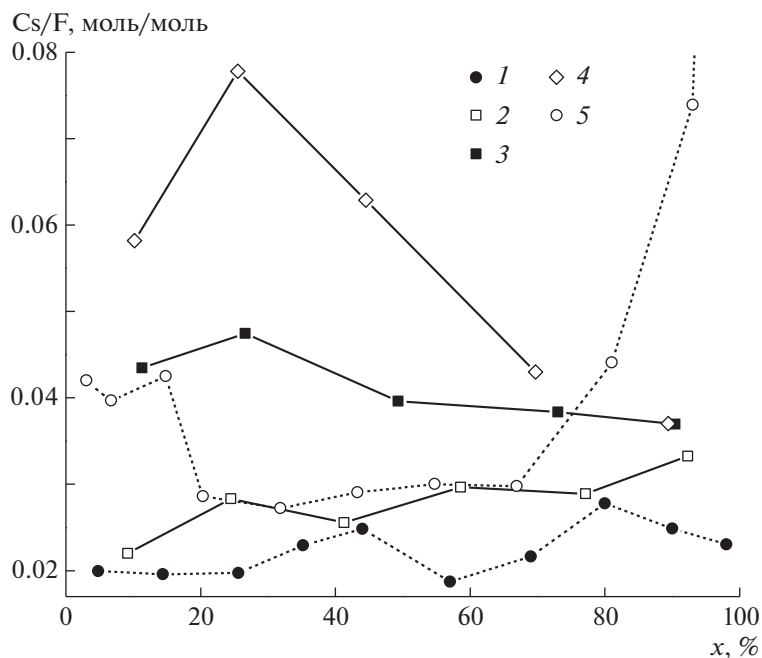


Рис. 4. Распределение относительного содержания цезия по толщине мембран по данным EDX: 1 – исходная мембрана Нафюн; 2–5 – содержание ПС 2.1, 4.9, 23.0 и 5.6 мас. %, обменная емкость 1.09, 1.28, 1.78 и 1.14 ммоль/г соответственно; образец 5 получен из этанола [25].

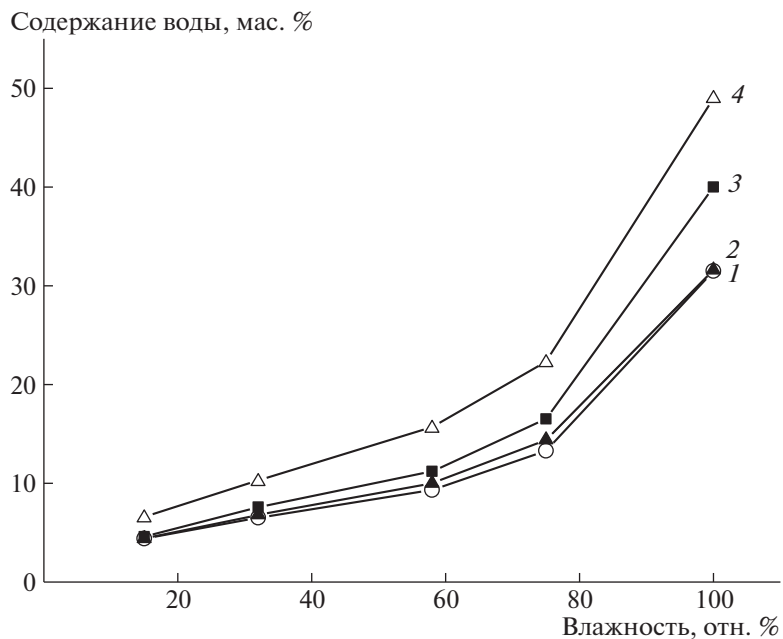


Рис. 5. Зависимость влагосодержания в исходной (1) и модифицированных мембранах Нафюн с содержанием ПС 2.1, 4.9 и 23.0 мас. %, обменной емкостью 1.09, 1.28 и 1.78 ммоль/г (2–4 соответственно) от относительной влажности среды.

формирующихся макромолекул в объем мембраны и, как следствие, их равномерное распределение по толщине.

На рис. 5 представлена зависимость влагосодержания для композитных мембран с сульфиро-

ванным сшитым ПС и исходной мембраны Нафюн-115 от относительной влажности. Влагосодержание образцов было определено в диапазоне относительной влажности от 0 до 100 отн. %. С введением протонпроводящей полимерной до-

Таблица 3. Свойства мембран Нафион, модифицированных сульфированным ПС

Опыт, №	$W_{\text{ПС}}$, мас. %	Обменная емкость, ммоль $\text{SO}_3\text{H}/\text{г}$	Набухание мембран в воде, мас. %	Проводимость мембран в воде при 25°C, См/см
1	0	0.95	32	0.07
2	0.5	0.98	28	0.08
3	2.1	1.09	32	0.09
4	3.9	1.18	39	0.11
5	4.9	1.28	40	0.12
6	9.0	1.16	36	0.13
7	23.0	1.78	49	0.25

бавки количество сорбируемой воды в мембранах увеличивается и достигает 49 мас. %, что связано с увеличением обменной емкости мембран. Это влечет значительный рост влагосодержания и в области низкой влажности по сравнению с исходной мембраной. Интересно отметить, что максимальная степень набухания в воде образца с обменной емкостью 1.78 ммоль $\text{SO}_3\text{H}/\text{г}$ сравнима со степенью набухания образца с меньшим значением, полученным из этилового спирта (50 мас. % для образца с обменной емкостью 1.34 ммоль $\text{SO}_3\text{H}/\text{г}$ [25]). Учитывая, что набухание в области низкой влажности этого образца в ~1.5 раза ниже, чем для образца с обменной емкостью 1.78 ммоль $\text{SO}_3\text{H}/\text{г}$, сравнимая степень набухания мембран в воде может быть связана с различной структурой мембран. Как отмечено выше (см. рис. 4), образцы, полученные из этилового спирта, характеризуются неоднородным распределением сульфированного ПС, расположенного в основном в приповерхностных слоях мембраны, в отличие от образцов, полученных при использовании смеси растворителей на основе ДМСО. В последнем случае, набухание в воде однородных образцов будет в значительной мере определяться физико-механическими свойствами перфторированной матрицы, ограничивающей предельное набухание образца из-за возникающего внутреннего напряжения. Это подтверждается сравнением между собой образцов мембран, полученных разными методами. Образцы с близкими значениями обменной емкости обладают сравнимым влагосодержанием при низкой влажности, но для образцов, полученных из этилового спирта, характерно повышенное набухание в воде.

Увеличение концентрации носителей заряда и влагосодержания в результате модификации мембран сульфированным ПС приводит к значительному росту проводимости (табл. 3). Максимальная проводимость наблюдается для образца с наибольшей обменной емкостью (1.78 ммоль/г) и достигает 0.25 См/см. При этом транспортные свойства мембран практически не зависят от условий их модификации. Проводимость образ-

цов с близкими значениями обменной емкости и содержания воды, полученных из этилового спирта в работе [25] и из смеси растворителей на основе ДМСО в текущей работе, близка. Обменная емкость и содержание воды являются основными параметрами мембран, определяющими их проводимость.

Таким образом, в настоящей работе получены образцы модифицированных мембран с содержанием сульфированного сшитого полистирола до 30 мас. % и обменной емкостью 1.78 ммоль/г, что почти в 2 раза превышает емкость исходной мембраны Нафион. Благодаря увеличенной концентрации носителей заряда, модифицированные образцы характеризуются повышенными влагосодержанием в широком диапазоне влажности и протонной проводимостью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
2. *Zhang H.W., Shen P.K.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 5. P. 2780.
3. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // Energ. Fuels. 2014. V. 28. № 12. P. 7303.
4. *Ivanchev S.S., Myakin S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 2. P. 101.
5. *Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Y.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 3. P. 191.
6. *Souzy R., Ameduri B.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 6. P. 644.
7. *Yaroslavtsev A.B.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 11. P. 674.
8. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // Chem. Rev. A. 2017. V. 117. № 3. P. 987.
9. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. A. 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
10. *Zakil F.A., Kamarudin S.K., Basri S.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2016. V. 65. P. 841.

11. *Safronova E.Yu., Shalimov A.S., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B.* // *Polymer Science A.* 2013. V. 55. № 11. P. 666.
12. *Sakai T., Takenako H., Wakabayashi N., Kawami Y., Torikai E.* // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132. P. 1328.
13. *Schalenbach M., Hoefner T., Paciok P., Carmo M., Lueke W., Stolten D.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 25145.
14. *Schalenbach M., Hoeh M.A., Gostick J.T., Lueke W., Stolten D.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 25156.
15. *Vinothkannan M., Kim A.R., Kumar G.G., Yoo D.J.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 7494.
16. *Allen F.I., Comolli L.R., Kusoglu A., Modestino M.A., Minor A.M., Weber A.Z.* // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 1.
17. *Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H.* // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 518. P. 243.
18. *Yao Y., Ji L., Lin Z., Li Y., Alcoutlabi M., Hamouda H., Zhang X.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2011. V. 3. P. 3732.
19. *Florjanczyk Z., Wielgus-Barry E., Poltarzewski Z.* // *Solid State Ionics.* 2001. V. 145. P. 119.
20. *Bae B., Ha H.Y., Kim D.* // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 276. P. 51.
21. *Kundu P.P., Kim B.T., Ahn J.E., Han H.S., Shul Y.G.* // *J. Power Sources.* 2007. V. 171. P. 86.
22. *Sauk J., Byun J., Kim H.* // *J. Power Sources.* 2004. V. 132. P. 59.
23. *Nazir N.A., Kyu T., Reinsel A.M., Espe M., Nosaka M., Kudo H., Nishikubo T.* // *Polymers.* 2011. V. 3. № 3. P. 2018.
24. *Li J., Fan K., Cai W., Ma L., Xu G., Xu S., Ma L., Cheng H.* // *J. Power Sources.* 2016. V. 332. P. 37.
25. *Arslanova A.A., Sanginov E.A., Dobrovol'skii Y.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. № 3. P. 318.
26. *Balko E.N., Chaklos J.T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. № 5. P. 1519.
27. *Iwai Y., Hiroki A., Tamada M., Yamanishi T.* // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 322. P. 249.
28. *Bartholin M., Boissier G., Dubois J.* // *Makromol. Chem.* 1981. V. 182. № 7. P. 2075.
29. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярные взаимодействия / Пер. с англ. под ред. Ю.Н. Чиргадзе. М.: Мир, 1972.
30. *Gruger A., Regis A., Schmatko T., Colombari P.* // *Vib. Spectrosc.* 2001. V. 26. P. 215.
31. *Buzzoni R., Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Zecchina A.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 11937.
32. *Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A., Dobrovol'sky Yu.A.* // *Spectrochim. Acta.* 2017. V. 178. P. 94.
33. *Zundel G.* // *J. Membrane Sci.* 1982. V. 11. P. 249.