

проводов// Сб. тез. 3-й Междунар. конф. «Компьютерные методы и обратные задачи в неразрушающем контроле и диагностике». – М.: РОНКТД, 2002. – 270 с.

37. Cherepanov A.P. Concept of methodological recommendations for estimating service life of industrial equipment based on service-life-safety studies. // Chemical and Petroleum Engineering. 2012. Т. 47. № 11–12. С. 790-795.

38. Черепанов А.П., Ляпустин П.К. Исследование коррозионной стойкости металлов нефтехимического оборудования // В сборнике: инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении (ТЭК–2017) сборник трудов Международной научно-практической конференции. 2017. С. 233–239.

39. Черепанов А.П., Ляпустин П.К. Закономерности снижения ресурса уникальных машин. // Современные технологии. Систем-

ный анализ. Моделирование. 2019. № 3 (63). С. 37–45.

40. Cherepanov A., Lyapustin P. Forecasting Resource as a Method of Increasing the Security // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 253 012004. 2017.

41. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Управление ресурсом эксплуатации высокорисковых объектов / Под общ. ред. Махутова Н.А. – М.: МГОФ «Знание», 2015, - 600 с.

42. Москвичев В.В. Основы конструкционной прочности технических систем и инженерных сооружений: В 3 ч. / В.В. Москвичев; Отв. ред. Н.А. Махутов. – Новосибирск: Наука, 2002. Ч. 1: Постановка задач и анализ предельных состояний. – 2002. – 106 с.

УДК 621.352.6 : 691.175.5/.8 : 66-96

Черниговская Марина Алексеевна,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: pm888@mail.ru

## СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Chernigovskaya M.A.

### THE ANALYSIS OF OPERATION OF THE FOAMING APPARATUS OPERATION FOR CHEMICALLY CONTAMINATED WATER TREATMENT

**Аннотация.** В статье рассмотрены основные способы модификации полимеров с целью получения протонпроводящих материалов для топливных элементов.

**Ключевые слова:** модификация, полимерные материалы, протонная проводимость, топливные элементы.

**Abstract.** The main methods of polymer modification to obtain proton-conducting materials for fuel cells were discussed.

**Keywords:** modification, polymer materials, proton conductivity, fuel cells.

Одним из интересных направлений химии и технологии полимеров является получение материалов, обладающих протонпроводящими свойствами, которые широко применяются для создания твердополимерных топливных элементов. Отличительной особенностью данных материалов является наличие в их структуре функциональных групп, способных легко присоединять и отщеплять протон водорода, облегчая его перемещение по поверхности мембраны [1].

Введение в состав полимера таких групп может осуществляться несколькими способами. Их можно разделить на две большие группы:

- методы физической обработки полимера, при которых химическая структура исходной полимерной цепи не изменяется;
- методы химической модификации, проводимые с изменением химического строения цепи полимера.

Физическая модификация, как было сказано ранее, не предполагает изменения химической структуры исходного полимера, а придание протонпроводящих свойств достигается путем приготовления механической смеси полимер – модификатор.

Наиболее простым с точки зрения технологии является использование в качестве модификатора низкомолекулярных веществ, например, фенолдисульфокислоты [2, 3], сульфосалициловой кислоты [4] и других ароматических сульфокислот [5].

Данный способ получения протонпроводящих материалов характеризуется тем, что модифицирующая добавка может вводиться в состав полимера на стадии компаундирования вместе с другими добавками (пластификаторами, стабилизаторами и другими), а, следовательно, процесс получения таких материалов может быть организован на базе существующих производств без дополнительных затрат на создание и монтаж дополнительного оборудования [5].

К недостаткам данного способа можно отнести неоднородность распределения модификатора в объеме полимера, а кроме того, возможность его вымывания вследствие слабого связывания молекул модификатора с полимерной цепью. Еще одним недостатком, обнаруженным у подобных систем, стала высокая чувствительность к влажности рабочей среды [6].

Использование в качестве модификатора функционально-содержащих полимеров характеризуется более прочным связыванием молекул. Такой способ модификации может быть реализован:

- приготовлением однородной механической смеси двух полимеров путем их смешения на стадии компаундирования [7];
- нанесением покрытия из протонпроводящего полимера на поверхность базового полимера, например, методом полива [3].

В качестве функционально-содержащих полимеров могут быть применены полистиролсульфокислоты [8], перфторированные сульфосодержащие полимеры [3] и т.д.

Достоинством таких материалов, помимо более прочного связывания фаз, является сравнительная простота их получения, т.к. они могут быть получены с использованием имеющегося оборудования для перера-

ботки базового полимера. Однако получаемые механические смеси зачастую характеризуются неравномерностью распределения протонпроводящих групп по поверхности мембраны, что, в свою очередь, приводит к неоднородности свойств и снижению протонной проводимости.

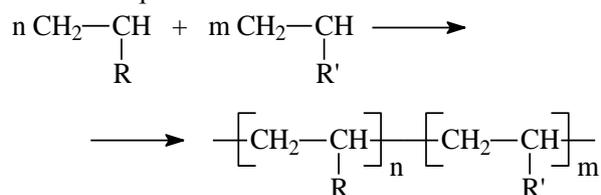
В отличие от физического смешивания, химическое связывание протонпроводящих групп с молекулами полимера обеспечивает более стабильную работу мембраны в течение длительного времени. Однако химическая модификация требует специальных условий и может проводиться либо на стадии полимеризации, либо путем последующей обработки готового полимера.

Химическая обработка конечного полимера возможна в том случае, если в его составе присутствуют функциональные группы, которые могут быть заменены на протонпроводящую группу. К таким соединениям относятся полистирол и его сополимеры [9, 10], ПВХ и его сополимеры, например, с соединениями ряда азолов [11-13], поливиниловый спирт [14], полибензимидазолы [13, 15], и т.д.

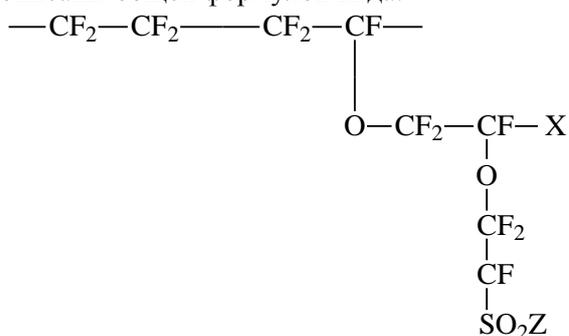
В качестве модифицирующих агентов для таких реакций чаще всего используют серную, хлорсульфоновую кислоту [1, 11], триоксид серы и его смеси с триэтилфосфатом [7].

Достоинством такого способа модификации является возможность регулирования количества протонпроводящих групп в составе конечного полимера, а также достаточно простое технологическое оформление стадии синтеза. В качестве недостатков следует отметить частичную деструкцию и снижение механических характеристик получаемой мембраны.

Модификация на стадии получения полимера также носит название сополимеризации, так как, по сути, она представляет собой совместную полимеризацию двух (реже – трех) мономеров с формированием полимерного материала, в основной цепи которого одновременно будут находиться звенья обоих мономеров:



Примером такого способа может служить получение одной из первых синтезированных мембран, которые впоследствии получили торговое название Nafion [16], а также их российского аналога – мембраны МФ-4СК [17]. По своей структуре они представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторированного мономера, содержащего в своем составе сульфогруппы, и могут быть описаны общей формулой вида:



где X = F, CF<sub>3</sub>  
 R<sub>f</sub> = F, C<sub>k</sub>F<sub>2k+1</sub>  
 Z = F, OH, OMe, NH<sub>2</sub>  
 k = 1 - 10  
 y = 1 - 3

Кроме перфторированных сульфосодержащих мономеров в качестве модификаторов могут быть использованы различные сульфокислоты, имеющие в своем составе винильную группу. Одним из наиболее распространенных модификаторов данного типа является стиролсульфокислота [7, 9], применяемая в форме стиролсульфоната натрия.

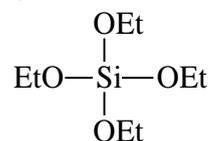
Протонпроводящие материалы, получаемые таким способом, отличаются достаточно стабильной работой, так как функциональная группа прочно связана с основной цепью полимера, а, следовательно, протонная проводимость такой мембраны не будет снижаться со временем.

Основными недостатками такого способа являются:

- сложность получения сульфированных мономеров с сохранением в их составе двойной связи;
- сложность получения истинных сополимеров, а не механической смеси двух гомополимеров.

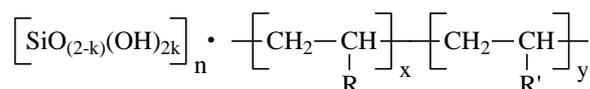
Отдельным способом модификации является создание гибридных полимерных композиционных материалов с неорганическими, в частности, кремнийсодержащими соединениями.

Известно, что введение небольшого количества полимерного SiO<sub>2</sub> в структуру полимера повышает его протонпроводящие свойства [1]. В настоящее время такие композиты синтезируются на основе не только такого простого соединения, как тетраэтоксисилан (ТЭОС):



но и сложных функционально-содержащих прекурсоров, что также способствует улучшению протонпроводящих свойств композита. Например, при модификации поливинилпиразола диоксидом кремния протонная проводимость материала возрастает от 2,8·10<sup>-5</sup> до 5,6·10<sup>-3</sup> См/см [15]. Аналогичные результаты были получены и для сополимеров и композитов на основе N-винилпиразола.

Композиционные материалы получают путем золь-гель синтеза кремнийорганической составляющей в присутствии раствора органического полимера. При термодинамической совместимости компонентов в результате такого процесса может быть сформирована так называемая взаимопроникающая или полувзаимопроникающая сетка [18], т.е. трехмерная кремнийорганическая матрица, в ячейки которой вплетены цепи органического полимера. В некоторых случаях возможно частичное химическое связывание полимерной и кремнийорганической фаз [19] с формированием полисилсесквиоксанов общей формулы:

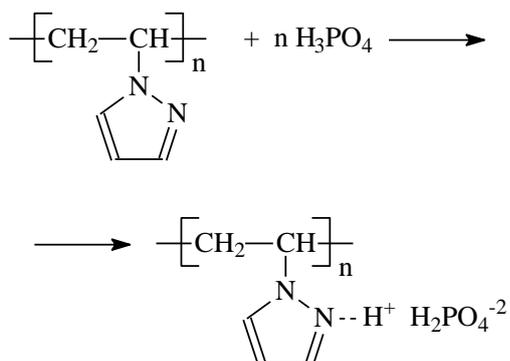


К достоинствам такого способа модификации можно отнести высокие термические и химические характеристики конечных материалов за счет сильного связывания двух фаз, хорошие протонпроводящие свойства, а также возможность дополнительной модификации по функциональным группам композита.

Основным недостатком таких материалов на сегодняшний день является труднодоступность кремнийорганических прекурсоров.

Еще одним способом модификации полимеров, повышающим протонную проводимость конечных материалов, является допирование – обработка готовой мембраны

концентрированными растворами сильных кислот, например, ортофосфорной кислоты. Допированию подвергают, как правило, несulfированные полимеры, например, полимеры на основе бензимидазолов, пиразола [11, 13], N-винилпиразола [15], а также композиционные материалы на основе кремнийорганических соединений. В результате такой обработки формируется комплекс кислота – полимер:



который существенно повышает протонную проводимость получаемой мембраны.

Единственный недостаток метода допирования – это снижение протонной проводимости при долговременной работе мембраны, связанное с непрочностью комплексной связи полимер–кислота, и, как следствие, вымыванием кислоты с поверхности мембраны.

В заключение можно отметить, что выбор способа модификации полимера достаточно сложен. Он зависит от многих факторов, таких как строение мономеров и формирующейся полимерной цепи, структура модификатора, физические и химические характеристики используемых реагентов, их термодинамическая совместимость. Однако путем подбора компонентов можно добиться оптимального сочетания механических, химических и эксплуатационных свойств мембраны, а также существенно повысить ее протонную проводимость.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчѳв, С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчѳв, С.В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 117-134.
2. Зюбина, Т.С. Квантово-химическое моделирование адсорбционных процессов и ионного транспорта в электрохимических системах на основе протонпроводящих электролитов: автореф. дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04: Зюбина Татьяна Сергеевна. – Черноголовка, 2011. – 45 с.
3. Шестаков, С.Л. Роль структуры в динамике протонного переноса через полимерные катионообменные мембраны: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 : Шестаков Семѳн Леонидович. – Долгопрудный, 2010. – 29 с.
4. Протонпроводящий полимерный композит [Текст]: Патент RU 2400294 / Михайлова А.М., Колоколова Е.В., Никитина Л.В.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», заявл. 27.07.2009, опублик. 27.09.2010.
5. Черниговская, М.А. Композиционные материалы на основе сополимеров ненасы-

щенных глицидиловых эфиров и кремнийорганических мономеров / автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 : Черниговская Марина Алексеевна. – Бийск, 2017. – 20 с.

6. Добровольский Ю.А. Физическая химия новых материалов с высокой протонной проводимостью: автореф. дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04: Добровольский Юрий Анатольевич. – Черноголовка, 2008. – 40 с.

7. Бегунов, Р.С. Твердополимерные электролиты для топливных элементов: строение и свойства / Р.С. Бегунов, А.Н. Валаева // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 4. – С. 119-139.

8. Prakash, G. K. S. High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes / Prakash G. K. Surya, Smart Marshall C., Wang Qun-Jie, Atti Anthony, Pleyne Virginia, Yang Bo, McGrath Kimberly, Olah George A., Narayanan S. R., Chun William, Valdez Thomas, Surampudi Subbarao. // J. Fluor. Chem. – 2004. – Vol. 125 – № 8. – P.1217–1230.

9. Малахова, Е.А. Сополимеры 4-стиролсульфоната натрия и винильных производных азотсодержащих гетероциклов / Е.А. Малахова, О.В. Лебедева, Т.В. Раскулова, А.И. Емельянов, В. Кулшреста, Ю.Н. По-

жидаев / Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9 – № 3. С. 557-562.

10. Бокун, В.Ч. Протонная проводимость перфторированных и нанокompозитных ионообменных мембран в воде и воднометанольных растворах / В.Ч. Бокун, Д.А. Крицкая, Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев, Е.А. Сангинов, А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 504-511.

11. Шаглаева, Н.С. Протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида // Н.С. Шаглаева, Р.Г. Султангареев, Е.А. Орхокова, Г.Ф. Прозорова, Г.В. Дмитриева, А.С. Дамбинова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 213-219.

12. Mohy Eldin M. S. Novel acid-base poly vinyl chloride-doped ortho-phosphoric acid membranes for fuel cell applications / M. S. Mohy Eldin, M.A. Abu-Saied, A.A. Elzatahry, K. M. El-Khatib, E. A. Hassan, M. M. El-Sabbah // International journal of electrochemical science. – 2011. – № 6. – P. 5417 – 5429.

13. Орхокова, Е.А. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида / Е.А. Орхокова // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6. – № 2. – С. 15-22.

14. Композитная протонпроводящая мембрана и способ ее изготовления [Текст] :

Патент RU 2 373 990 / Старков В.В., Алдошин С.М., Добровольский Ю.А., Лысков Н.В., Сангинов Е.А., Писарева А.В., Волков Е.В. ; патентообладатель ИПТМ РАН, ИПХФ РАН, заявл. 10.10.2007 / опубл. 20.04.2009. – 8 с.

15. Лебедева, О.В. Синтез и свойства сополимеров на основе N-винилпиразола / О.В. Лебедева, Ю.Н. Пожидаев, Е.И. Сипкина // Пластические массы. – 2013. – № 8. – С. 27-31.

16. Fluorocarbon vinyl ether polymers [Текст] : Патент US 3 282 875 / Connolly D.J., Franklin W.; патентообладатель E.I. du Pont de Nemours and Company, заявл. 22.07.1964. / опубл. 01.11.1966. – 6 с.

17. Паншин, Ю.А. Свойства перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК / Ю.А. Паншин, Н.А. Дрейман, А.И. Андреева, О.Н. Манечкина // Пластические массы. – 1977. – № 8. – С. 7-8.

18. Липатов, Ю. С. Взаимопроникающие полимерные сетки: монография / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1979. – 160 с.

19. Алексева, Т.Т. Особенности формирования линейных полимеров в условиях ограниченного внутрисеточного пространства при синтезе последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток / Т.Т. Алексева, Л.А. Сорочинская, Г.В. Дударенко, Ю.С. Липатов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1224.