

УДК 547.58:547-304

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: raskulova@list.ru

Малахова Екатерина Александровна,

к.х.н., инженер отдела главного технолога ПНХ АО «АНХК»,
тел. 8(3955)51-29-03, e-mail: malakhovaea@anhk.rosneft.ru

ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В СИСТЕМЕ СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТА/4-ВИНИЛПИРИДИН

Raskulova T.V., Malakhova E.A.

FORMATION OF NEW PROTON-EXCHANGE POLYMER MEMBRANES IN THE STYRENE SULFONIC ACID/4-VINYLPYRIDINE SYSTEM

Аннотация. В статье рассмотрены особенности синтеза и физико-химические свойства полимерных протонобменных мембран на основе сополимеров стиролсульфокислоты и 4-винилпиридина. Полученные мембраны характеризуются высокими значениями удельной электропроводности (до 123 мСм/см), ионообменной емкости (до 6 мг-экв/г) и водопоглощения (до 128 %).

Ключевые слова: стиролсульфокислота, 4-винилпиридин, протонобменная полимерная мембрана, удельная электропроводность, ионообменная емкость, водопоглощение.

Abstract. The article examines the synthesis features and physicochemical properties of polymer proton-exchange membranes based on copolymers of styrene sulfonic acid and 4-vinylpyridine. The resulting membranes are characterized by high values of specific electrical conductivity (up to 123 mS/cm), ion-exchange capacity (up to 6 mg-eq/l), and water absorption (up to 128%).

Keywords: styrene sulfonic acid, 4-vinylpyridine, proton exchange polymer membrane, specific conductivity, ion exchange capacity, water absorption.

Одним из альтернативных источников получения энергии является химическая энергетика, в частности электрохимические источники тока, например, топливные элементы (ТЭ). ТЭ отличаются высоким коэффициентом полезного действия и меньшим отрицательным воздействием на окружающую среду. В качестве электролита в ТЭ широко используются синтетические полимерные ионпроводящие мембраны.

Наряду с фторированными сульфосодержащими полимерами для изготовления коммерческих ионпроводящих мембран для твердополимерных топливных элементов (РЕМФС) применяют допированные минеральными кислотами или сульфированные ароматические гомо(со)полимеры различного состава [1-3]. Наибольшее распространение нашли производные полибензимидазола, полисульфонов, полиэфиркетонов [4]. Также научный и практический интерес представляют собой полимеры, сочетающие в своем составе как азотсодержащие, так и сульфосодержащие группировки.

Целью представленной работы явля-

лась разработка метода получения и изучение физико-химических свойств новых полимерных протонпроводящих мембран на основе стиролсульфокислоты и 4-винилпиридина.

В качестве исходных реагентов в работе использовали 4-винилпиридин (ВП), стиролсульфонат натрия (Ст), динитрил азо-бис-изомаляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора радикальной сополимеризации. Все соединения являлись коммерческими продуктами «Sigma-Aldrich» и были использованы без предварительной обработки. В качестве растворителя применяли диметилформамид (ДМФА), который очищали по стандартной методике [5].

Радикальную сополимеризацию Ст с ВП проводили в растворе ДМФА при температуре 70 °С в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 6 часов. В ходе экспериментов варьировали содержание мономеров в исходной смеси от 5 до 90 % масс. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 1 % от общей массы мономеров. По окончании сополимеризации охлажден-

ные ампулы вскрывали, сополимеры осаждали ацетоном или толуолом. Полученные сополимеры очищали двойным переосаждением и высушивали в вакуумном шкафу до постоянного веса при температуре 50 °С. Для перевода сульфогруппы в Н-форму раствор сополимера в воде пропускали через катионит КУ-2, затем упаривали. После высушивания получали порошкообразные вещества кремового цвета, хорошо растворимые в воде, ДМФА.

Ионообменные мембраны Ст–ВП получали из растворов сополимеров в ДМФА в присутствии продукта сшивки поливинилового спирта (ПВС) и шавелевой кислоты (ЩК). Все мембраны формировали на лавсановой поверхности методом полива из раствора и сушили на воздухе в течение 12 часов. Для удаления избытка растворителя и завершения сшивки ПВС и ЩК пленки выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 30 мин, после чего промывали этиловым спиртом.

Характеристическую вязкость растворов сополимеров определяли по стандартной методике [6]. Испытания проводились с помощью вискозиметра Уббелоде при 20 °С.

Турбидиметрическое титрование растворов проводили при температуре 25 °С с использованием системы толуол – ДМФА. Начальная концентрация растворов сополимеров составляла 0,96 г/100 мл. Оптическую плотность растворов определяли с помощью фотоэлектроколориметра ПЭ-5400 В при длине волны 325–1000 нм.

Составы и строение сополимеров определяли по данным элементного анализа (массовое содержание N, C, H) и ИК спектроскопии. Элементный анализ сополимеров проводили на газоанализаторе «Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series». ИК спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометрах «Varian 3100 FT-IR», «Specord IR-75» и «Bruker IFS-25» в таблетках KBr и в растворе. Выходы сополимеров определяли в процентах от массы исходной мономерной смеси.

Термический анализ продуктов проводили на приборе синхронного термического анализа «NETZSCH STA 449F1» в атмосфере аргона в диапазоне температур от 30 до 550 °С при скорости нагрева 10 °С/мин и на де-

риватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: скорость нагрева на воздухе составляла 5 град/мин, максимальная температура нагрева 700 °С, чувствительность ДТА 1/5–10.

Исследование структуры поверхности синтезированных мембран осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «Philips-525-M».

Протонную проводимость ионообменных мембран определяли методом импедансной спектроскопии в интервале температур 30–80 °С при относительной влажности 75 % на приборе Z-3000 (ООО «Элинс») в симметричных ячейках С/мембрана/С. Измерения проводили в частотном диапазоне 500–5 кГц.

Ионообменную емкость мембран определяли методом обратного титрования, для чего образцы мембран предварительно выдерживали в водном растворе NaOH (0,05 моль/л) в течение 24 ч, затем проводили титрование 0,05 моль/л HCl. Точку эквивалентности определяли с помощью индикатора – фенолфталеина.

Для характеристики водопоглощения образцы мембран подвергали предварительной сушке, затем выдерживали при температурах от 30 до 80 °С в течение 24 ч в колбе с дистиллированной водой и взвешивали на весах с точностью 0,001 г. Время от момента извлечения до момента взвешивания не превышало 1 мин.

Унимодальный вид кривых турбидиметрического титрования синтезированных продуктов – сополимеров Ст с ВП – свидетельствует о получении в исследуемой системе истинных сополимеров. Реакция сополимеризации Ст и ВП протекает в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1. Результаты элементного анализа, расчетные составы сополимеров, а также некоторые характеристики полученных продуктов представлены в таблице 1.

Сополимеризация в изученных системах характеризуется наличием азеотропных составов. При этом с ростом содержания звеньев гетероциклических мономеров выход сополимеров и характеристическая вязкость их 1 %-ных растворов в ДМФА, в целом, возрастают.

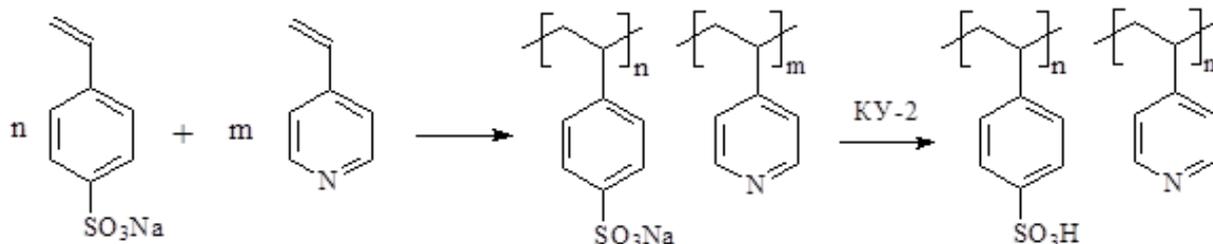


Рисунок 1 – Схема сополимеризации Ст и ВП

Расчет констант относительной активности мономеров для изученных систем выполняли нелинейным методом наименьших квадратов в пакете Mathcad, позволяющим проводить расчеты по любым наборам экспериментальных данных. Значения констант сополимеризации свидетельствуют о боль-

шей реакционной способности Ст по сравнению с ВП. На основании рассчитанных констант сополимеризации охарактеризованы параметры микроструктуры сополимеров. Длины блоков звеньев мономеров зависят от состава исходной смеси и могут составлять от 1 до 18.

Таблица 1 – Результаты сополимеризации Ст с ВП

M ₁ , % мол.	Данные элементного анали- за, % масс.		m ₁ , % мол.*	Выход, %	[η], дл/г	Константы относительной активности мо- номеров	Средние длины блоков звеньев в сополимере	
	S	N					L ₁	L ₂
0,25	15,53	0,78	0,108	24,1	1,190	r ₁ = 0,171 ± 0,02 r ₂ = 0,875 ± 0,08	1	12
0,50	14,52	1,33	0,216	57,1	1,270		2	10
0,75	11,44	3,25	0,388	70,6	1,320		4	3
0,95	11,82	5,67	0,592	79,9	1,430		7	2

* – расчет проведен по содержанию азота

Методом ДСК совместно с контролем качественного и количественного состава газовых продуктов термолиза исследована устойчивость к термоокислительной деструкции синтезированных сополимеров Ст–ВП (50:50 масс. %) при нагревании на воздухе. Установлено, что сополимеры обладают значительной термоокислительной устойчивостью, температура начала термоокислительной деструкции сополимеров составляет 400 °С.

На основе синтезированных сополимеров Ст–ВП с использованием щавелевой кислоты в качестве сшивающего агента и поливинилового спирта в качестве пленкообразователя получены ионообменные мембраны согласно схеме, изображенной на рисунке 2. Полученные мембраны показали хорошую стабильность в кипящей воде, органических кислотах и реагенте Фентона при 80 °С в те-

чение 6 часов.

Полученные мембраны обладают протонной проводимостью и значительной обменной емкостью (табл. 2), при этом наблюдается, что с уменьшением содержания Ст в сополимере протонная проводимость мембран и энергия активации протонного переноса в мембранах уменьшаются, а значения ионообменной емкости возрастают. С целью улучшения транспортной активности, мембраны допировали 9 М раствором ортофосфорной кислоты в течение 24 ч. Допирование мембран приводит к появлению в ИК спектрах широкой полосы поглощения в области 2000–2500 см⁻¹, характерной для водородной связи О–Н···N. Это свидетельствует об образовании кислотно-основных комплексов между атомами азота и пиридинового фрагмента мембран и ортофосфорной кислотой.

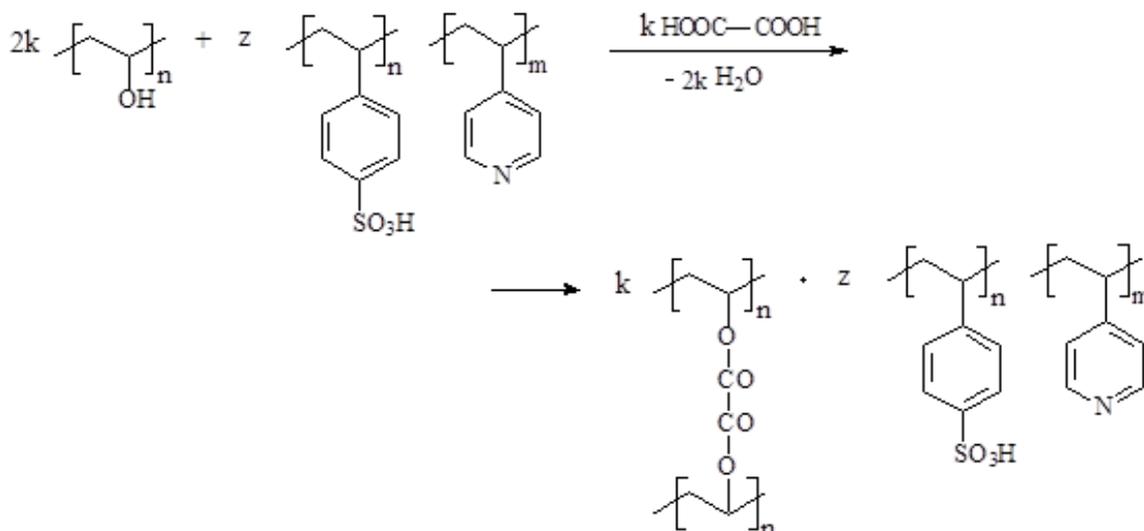


Рисунок 2 – Схема формирования ионообменных мембран на основе сополимеров Ст–ВП

Таблица 2 – Параметры протонного переноса мембран на основе сополимеров Ст–ВП

Содержание Ст, мол. дол.		Т, °С	Удельная электропроводность, См/см	E _a , кДж / моль	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Водопоглощение, %	Модуль упругости при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
M ₁	m ₁								
0,75	0,89	30	1,30·10 ⁻³	19,6	3,41	–	–	–	–
		50	1,84·10 ⁻³						
		80	2,52·10 ⁻³						
0,50	0,78	30	1,07·10 ⁻³	21,3	2,91	32,5	110	2	3
		50	1,49·10 ⁻³						
		80	2,15·10 ⁻³						
0,50*	0,78	30	1,01·10 ⁻²	13,6	5,97	66,8	109	2	4
		50	1,07·10 ⁻²						
		80	1,23·10 ⁻²						

* – мембраны допированы ортофосфорной кислотой

Допирование мембран ортофосфорной кислотой приводит к заметному повышению удельной электропроводности и ионообменной емкости, а также понижению энергии активации протонного переноса: максимальные значения указанных параметров составили 123 мСм/см, 5,97 мг-экв/г и 13,6 кДж/моль, соответственно. Синтезированные мембраны характеризуются высокими значениями водопоглощения, которое возрастает с ростом температуры до 127 %.

Таким образом, на основе сополимеров стиролсульфокислоты и 4-винилпиридина в присутствии продуктов сшивки щавелевой

кислоты и поливинилового спирта получены новые композиционные ионообменные мембраны, характеризующиеся высокой термической устойчивостью до температур порядка 400 °С, высокой удельной электропроводностью до 123 мСм/см, водопоглощением до 127,5 % масс. и ионообменной емкостью до 5,97 мг-экв/г. По значениям удельной электропроводности допированные мембраны сопоставимы с большинством известных аналогов, в том числе с наиболее распространенными коммерческими мембранами Nafion.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скундин А. М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027.
2. Иванчев С. С., Мякин С. В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, модифицирование, структура, свойства // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 117.
3. Kosmala B., Schauer J. Ion-exchange membranes prepared by blending sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polybenzimidazole // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – V. 85. – P. 1118.
4. Ponomarev I. I., Razorenov D. Yu., Ponomarev Iv. I., Volkova Yu. A., Skupov K. M. Synthesis and studies of polybenzimidazoles for high-temperature fuel cells // Russian journal of electro-chemistry. – 2014. – V. 50. – № 7. – P. 694.
5. Гордон А. Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- Шатенштейн А. И. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров. – М.: Химия, 1964. – С. 188.

УДК 519.21+544.723

Свердлова Ольга Леонидовна,

*к.т.н., доцент кафедры физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: olgasv273@mail.ru*

Добрынина Надежда Николаевна,

*к.х.н., доцент кафедры высшей математики,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: nadya.dobrynina.75@mail.ru*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ГАЗА НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

Sverdlova O.L., Dobrynina N.N.

THEORETICAL ANALYSIS OF THE PROCESS OF THE GAS ADSORPTION ON A HETEROGENEOUS ADSORBENT SURFACE

Аннотация. Работа посвящена теоретическому анализу моделирования процесса адсорбции газа на поверхности твердого тела. В основе математической модели реакционной системы лежит микроскопическая стохастическая модель. Показано влияние латеральных взаимодействий на скорость реакции. Установлена причина затухания усредненной скорости процесса по пространственной области.

Ключевые слова: микроскопическая стохастическая модель, адсорбция, флуктуации, латеральные взаимодействия, скорость адсорбции, имитационное моделирование, глобальная стохастическая модель.

Abstract. This article presents a theoretical analysis of the modeling of gas adsorption on a solid surface. The mathematical model of the reaction system is based on a microscopic stochastic model. The influence of lateral interactions on the reaction rate is demonstrated. The cause of the decay of the averaged process rate over a spatial domain is determined.

Keywords: microscopic stochastic model, adsorption, fluctuations, lateral interactions, adsorption rate, simulation modeling, global stochastic model.

При рассмотрении кинетики сложных физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз, микроскопические стохастические модели являются

наиболее полными моделями, описывающими динамику систем с вероятностной природой взаимодействия [1], а применение современных компьютерных технологий поз-