

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА
“ФТОРОПЛАСТ-2М” ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ**

А.А. Дюсембекова, Т.К. Ахметшарипова, А.П. Иль

Научный руководитель: с.н.с. В.В.Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

**RADIO-CHEMICAL MODIFICATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER “TEFLON-2M”
FOR GIVING PROTON CONDUCTING PROPERTIES**

A.A. Dyussebekova, T.K. Akhmetsharipova, A.P. Il

Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva

National research Tomsk polytechnic university, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

The experimental study of the kinetics of styrene monomer accumulation in polyvinylidene fluoride films with radiation-chemical grafting of styrene monomer is presented. It is proved that the degree of grafting depends on the absorbed dose of helium ions, temperature and composition of the grafting solution.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию коммерчески доступных функциональных протонопроводящих мембран. Важную роль в биологических процессах как, например АТФ синтез играет регулируемый транспорт протонов. Транспорт протонов через протонопроводящую полимерную мембрану используется также в водородных топливных элементах.

Целью настоящей работы было исследование формирования протонной проводимости в фторсодержащем полимере фторопласт-2М при радиационно-химическом воздействии.

Образцы круглой формы диаметром – 80 мм промывались в растворе толуола в течение 1,5 ч. в ультразвуковой ванне и затем высушивались в термостате в течение трех часов при 50 °С. Перед облучением ионами гелия, образцы размещались в контейнеры, конструкция которых подробно приводится в работе [2] и из них откачивался воздух. В часть контейнеров напускался аргон, другая часть заполнялась раствором мономера стирола с толуолом в соотношении 1:1. Образцы запаковывались в пакеты из полиэтилена толщиной – 20 мкм.

Облучение исследуемых образцов проводилось на ускорителе Р-7М ФТИ ТПУ, на выведенном в воздух пучке ионов гелия с энергией 27 МэВ. Контейнер при помощи специального устройства крепился на диске, который вращался со скоростью 50 об/мин. Прививка проводилась, как путем прямого облучения полимера и мономера стирола, так и при прививке на «пост-эффekte». По прямому процессу – облучение ионами гелия образцов проходило в присутствии раствора стирола с толуолом [1]. Поглощенная доза (Д) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона. Образец из ПЭТФ, после облучения ионами, протравливался в горячей щелочи NaOH(6N). Число ионов, прошедших через образец, подсчитывалось по трекам ионов гелия в пленке.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для качественного подтверждения зависимости возникновения свободных радикалов от поглощенной дозы были проведены исследования методом УФ-спектроскопии. В области длин волн 300-500 нм (на прохождение) наблюдалась прямая зависимость амплитуды от дозы облучения (Рис.1). Кривые 2, 3 и 4 соответствуют дозам облучения – 0,5; 1 и 2, 5 соответственно.

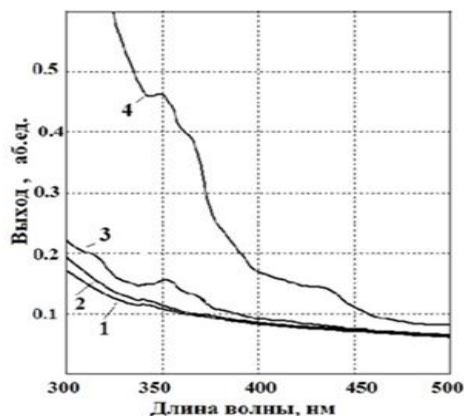


Рис.1. Спектры: 1-Исходный ПВДФ, 2-0,5 МГр, 3-1 МГр, 4-2МГр.

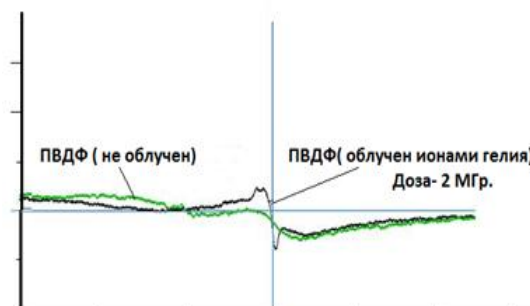


Рис.2. Спектры ЭПР

На рис.2 представлены результаты измерений свободных радикалов в облученных и необлученных ионами гелия пленках ПВДФ. Образец пленки до облучения (ПВДФ) характеризуется остаточным содержанием радикалов, которые проявляются в спектре ЭПР в виде небольших отклонений от горизонтальной линии – широкая неразрешенная линия (рис.2, зеленая линия). В образце пленки ПВДФ после облучения (ионами гелия) помимо широкой линии (остаточных радикалов) появляется отчетливый пик углеводородных радикалов с g-фактором 2,0095 и концентрацией $3,5 \cdot 10^{16}$ спин/г (рис.2, черная линия). Все образцы вынимались из контейнеров и пакетов и помещались в кварцевую колбу, из которой затем был откачен воздух, далее в систему под давлением заливали прививочный раствор. Предварительно через прививочный раствор пропускался осушенный газ аргон, для удаления из него кислорода. Затем колбу помещали в ультразвуковую ванну при $t=60^{\circ}\text{C}$ на 8 часов.

Степень прививки мономера определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем промывки в деионизованной воде, затем в толуоле (24 часа) и снова в деионизованной воде при $t=50^{\circ}\text{C}$. Далее образцы высушивались в термостате при $t=40^{\circ}\text{C}$ три часа и взвешивались. Степень прививки рассчитывалась по формуле:

$$R_g = \frac{W_f - W_i}{W_i} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где: W_f и W_i – вес образца после и до прививки соответственно.

При прямом методе прививки совместно облучался мономер стирол и предварительно набухшая полимерная пленка. Распределение привитого стирола происходило равномерно по площади поверхности подложки, образцы при облучении нагревались ~ до 70°C , но поскольку время облучения даже при максимальной дозе 2,5 МГр составляло 3 минуты, прививка проходила на глубину нескольких нанометров. Затем, для того чтобы молекулы стирола продиффундировали на всю толщину пленки, образцы подвергались нагреву в прививочном растворе. Прививка на «пост-эффекте» проводилась при облучении образцов ПВДФ на воздухе и в атмосфере аргона, т.е. без контакта с мономером. После

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

облучения, пленки помещались в прививочный раствор и подвергались нагреву вместе с образцами облученными по прямому методу. Увеличение дозы облучения привело к резкому увеличению свободных радикалов в полимерной основе ПВДФ, что было подтверждено результатами УФ-спектроскопии. В области длин волн 300-500 нм высота амплитуды спектра при дозе 3,5 МГр увеличилась на 50% по сравнению с дозой 2 МГр.

Следует отметить, что при прямом методе прививки свободные радикалы образуются и в мономере стирола. Облучение на воздухе приводит к образованию пероксидных радикалов или гидропероксидных групп, которые могут взаимодействовать с мономерами исключительно при высоких температурах и только тогда инициировать образование свободных радикалов и прививку мономера. Этим фактором можно объяснить различную степень прививки на воздухе и аргоне [3]. При повышении дозы облучения в прививочном растворе > 4МГр и последующей химической обработке образцы сильно увеличивались в объеме, степень прививки достигала 300 % и образцы просто рассыпались. Проведенные исследования показали, что лучшие результаты получаются при прямом методе прививки. При дозах облучения в диапазоне 3-3,5 МГр радиационная прививка происходит в несколько раз быстрее, чем при дозах << 3 МГр. Проводились исследования по изменению состава реакционной смеси. В прививочный раствор добавляли некоторое количество воды. Результаты оказались не хуже, чем в представленном эксперименте, однако, скорость прививки уменьшилась, и время прививки составило ~58 часов.

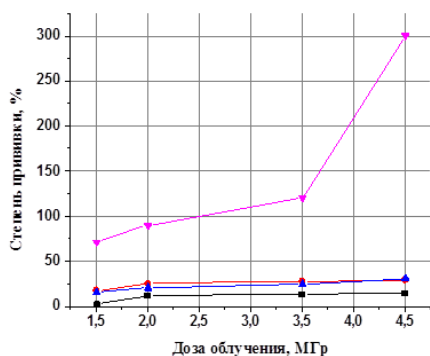


Рис. 3. Зависимость степени прививки стирола к пленкам ПВДФ от дозы и среды облучения

В заключении следует отметить, что результаты представленные в докладе позволяют рассматривать радиационно-химическую прививку при облучении ионами гелия, как принципиальную возможность получения предельной прививки мономера стирола в образцах фторполимера ПВДФ с толщинами от 10 до 180 мкм. Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере, являющийся допантом, при последующем сульфировании придает полимерной матрице протонопроводящие свойства. Следует также отметить, что изменяя энергию ионов при облучении, мы можем создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами.

Исследования проводились при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы по теме № 1750.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joon-Yong Sohn, Hae-Jun Sung, Joo-Myung Song, JunhwaShin, Young-Chang Nho Radiation-grafted proton exchange membranes based onco-grafting from binary monomer mixtures into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film Radiation Physics and Chemistry 81(2012). P.923–926
2. Golovkov V. M., Sokhoreva V. V., Sigfusson T. I. // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 52. – No.7. – P. 462–464.