

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ
РАДИАЦИОННО-ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

А.А. Дюсембекова, А. Каримов, 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

**THE FORMATION CONDUCTIVITY IN THE FLUOROPOLYMER BY RADIATION DRAFT
POLYMERIZATION**

A.A. Dyussebekova, A. Karimov, A.P. Il

Scientific Supervisor: S.r. V.V. Sokhoreva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

***Abstract.** Nanocomposite proton-exchange membranes (NCPM) for low-temperature fuel cells, studied and produced by the authors, are being discussed. The membranes are represented by nanoporous matrices, based on silicon and aluminum, with polymeric electrolyte encapsulated into the pores. As to characteristics, that NCPM demonstrate, when being operated at room temperature, they dominate over those, pertinent to the most widely used Nafion and additionally feature proton conductivity even in vacuum. Above all, such materials are significantly cheaper as compared to Nafion. The paper also presents some structural and technological peculiarities of NCPM formation, as well as their physical characteristics.*

В настоящее время в низкотемпературных топливных элементах, как правило, используются полимерные перфторированные мембраны Nafion (производитель E.I. DuPont de Nemours and Co., Ink) или их аналоги. Эти мембраны высокотехнологичны, однако собственная протонная проводимость таких мембран крайне, так как эффективный протонный транспорт в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. Получение самих мембран крайне трудоемко и трудно совместимо с кремниевой нанотехнологией. Поэтому в последнее время основные усилия в данной области направлены на разработку других, более дешевых органических полимерных мембран, обладающих высокой протонной проводимостью и способностью работать при комнатной температуре без дополнительного увлажнения [1].

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

В эксперименте использовали полимерную пленку фторопласт-2М производства фирмы "Пластполимер" (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм. Для получения мембраны пленку фторопласт-2М облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ФТИ ТПУ ионами гелия (с энергией ~1 МэВ/нуклон). Плотность тока пучка составляло 0,2 мкА/см². Поглощенная доза (Д) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона.

Радиационно-прививочная полимеризация позволяет получать новые полимерные материалы путем модифицирования [2]. При таком методе можно регулировать скорость процесса полимеризации путем изменения мощности дозы. Также этот метод не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта. Под действием ионизирующего излучения прививочная полимеризация осуществлялась за счет активных центров (радикалов), возникающих в полимерной подложке. Радиационно-прививочную полимеризацию осуществляли по методу пост-эффекта (метод предоблучения) из жидкой фазы мономера. В качестве мономера использовали смесь раствора стирола и толуола в соотношении 2:1. Метод состоит в предварительном облучении фторопласта-2М в инертной атмосфере при низких температурах, после чего ее вводили в контакт с мономером. Такой подход помогает избежать побочного процесса гомополимеризации.

Степень прививки стирола определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем промывки в толуоле. 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.

Таблица 1

Изменение массы образцов в процессе полимеризации и сульфирования

№ образца	Время облучения, мин	Масса облученного образца, г	Масса привитого образца, г	Масса сульфированного образца, г
1	2	0,190	0,210	0,220
2	4	0,189	0,195	0,201

С ростом толщины пленок увеличивается степень прививки, что возможно обусловлено диффузией мономера вглубь полимерного материала [3, 4]. Это благодаря большой гибкости цепей молекулы мономера, который легко диффундирует внутрь материала и степень прививки повышается.

Краевой угол смачивания водой (θ) определяли гониометрическим методом [5], заключающегося в проектировании нанесенной на исследуемую поверхность капли воды на экран и измерении ее радиуса и высоты по проекции капли. Для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду. Для расчета величины краевого угла в случае $\theta < 90^{\circ}$ применяли формулу 2, в случае $\theta > 90^{\circ}$ использовали формулу 3:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2 \cdot r \cdot h}{r^2 - h^2} \quad (2) \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{2 \cdot h \cdot r - h^2}}{r - h} \quad (3)$$

где r – радиус капли; h – высота капли. Погрешность измерений краевого угла смачивания данным методом не превышает 5%.

Для качественного подтверждения зависимости возникновения свободных радикалов от поглощенной дозы были проведены исследования методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре СПЕКС ССП серии 705. Спектры-УФ на пропускание и поглощение были получены в интервале длин волн от 210 до 300 нм. Погрешность прибора в определении длины волны не превышает.

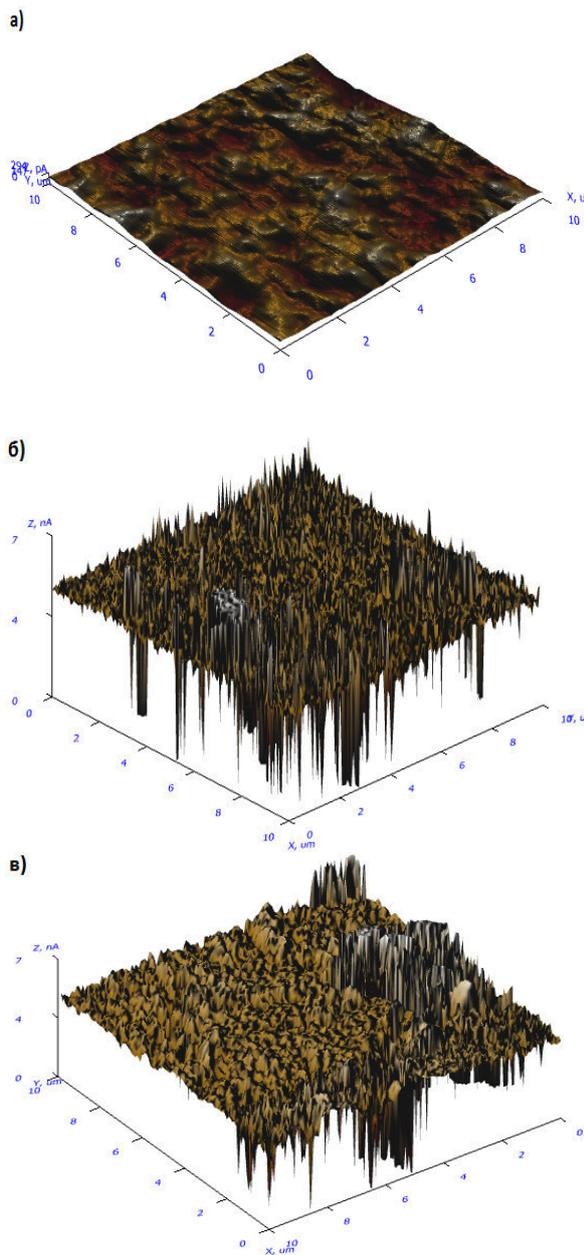


Рис. 1. Рельеф поверхности а) исходного образца; б) образца № 1; в) образца № 2

Для определения рельефа поверхности исходной и модифицированной пленки использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). Работу с АСМ проводилось при полуконтактном режиме. Наглядное трёхмерное изображение поверхности исходной и модифицированных образцов (рис. 1) сильно отличаются.

В целом, развитие представлений о селективных и «дальнодействующих» эффектах на ранних стадиях радиационно-химических превращений макромолекул не только представляет фундаментальный научный интерес, но и является основой для формулировки новых принципов радиационной стабилизации и радиационного модифицирования полимерных систем.

Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере являющийся допантом, при последующем сульфировании придаст полимерной матрице протонопроводящие свойства. Следует также отметить, что при облучении ионами, мы можем создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами, изменяя энергию ионов гелия.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лафит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – С. 15.
2. Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития). // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. - № 1. – С. 3–7.
3. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K. Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions // Radiat. Phys. Chem. – 1981. – V. 18. – P. 899.
4. Шункевич А.А., Попова О.П., Солдате В.С. // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – С. 2708.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.