

## РАДИАЦИОННО-ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ «ФТОРОПЛАСТ-2М» ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ

А.А. Дюсембекова, А. Каримов

Научный руководитель – с.н.с В.В. Сохорева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aad38@tpu.ru*

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 низкая, так как эффективный протонный транспорт в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. 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  $\sim 1$  МэВ/нуклон). Плотность тока пучка составляло 0,2 мкА/см<sup>2</sup>. Поглощенная доза (D) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона.

Радиационно-прививочная полимеризация позволяет получать новые полимерные материалы путем модифицирования [2]. 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. Степень прививки стирола определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем про-

мывки в толуоле. Далее образцы высушивались в термостате при  $t=400$  °С три часа и взвешивались. 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 ( $\theta$ ) определялся 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 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.

Для определения рельефа поверхности исходной и модифицированной пленки использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA Spectra (HT-MDT). Работу с АСМ проводилось при полуконтактном режиме. Полученные трехмерные изображения поверхности исходной и модифицированных образцов сильно отличаются.

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.– Vol.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.

## ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

А.А. Дюсембекова, Л.И. Кравец, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, О.Л. Орелович  
Научный руководитель – с.н.с. В.В. Сохорева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aad38@tpu.ru*

Одним из перспективных направлений создания полимерных мембран с асимметрией проводимости – нанофлюидных диодов является формирование композитных двухслойных мембран путем осаждения на поверхности трековых мембран слоя полимера, образующегося в процессе полимеризации в плазме [1]. Особенность таких мембран – наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами. При контакте подобных слоев появляется уникальное свойство – асимметрия проводимости. Полученные композитные мембраны подобны полупроводниковому диоду, поскольку существует формальная аналогия между проводимостью данных мембран в водном растворе электролитов и электронов и дырок в полупроводнике.

В данной работе с целью получения композитных мембран на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой использована полипропиленовая трековая мембрана (ПП ТМ), методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме наносили тонкие слои полимера.

В эксперименте использовали ПП ТМ с эффективным диаметром пор 300 нм, изготовленную в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) на основе ПП-пленки Torayfan T2372 производства фирмы “Тогау” (Япония) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получе-

ния мембраны ПП-пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами ксенона (с энергией ~1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 80 °С в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л, методика травления подробно описана в [2]. Пленку ПТФЭ на поверхность ПП ТМ наносили осаждением из активной газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме на установке ВУП-5 по методике [3]. Проведенные исследования показали, что осаждение слоя полимера, образованного методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ в вакууме на поверхности ПП ТМ приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом. Причиной появления асимметрии проводимости у модифицированных ПП ТМ является существенное уменьшение диаметра пор в слое полимера, приводящем к изменению геометрии пор. Возникающий эффект асимметрии проводимости обусловлен также наличием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем осажденного полимера. Исследование двухслойных композитных мембран методом импедансной спектроскопии показало, что для них наблюдается повышение сопротивления