

**РАДИАЦИОННО-ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

М.А. Мысаханов

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики Н.А. Дуброва
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mysahanov@gmail.com

RADIATION GRAFT POLIMERIZATION OF POLY(VINYLDEN FLUORIDE) FILMS

M.A. Myssakhanov

Scientific Supervisor: assistant of department of general physics N.A. Dubrova

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

E-mail: mysahanov@gmail.com

***Abstract.** By radiation-chemical grafting to the polymer matrix of styrene and sulfonation PVDF film obtained proton-exchange membrane for fuel cells. The influences of kinetics of accumulation of styrene in the polymer film, and the transport properties of the samples.*

Введение. Полимерная мембрана является наиболее важным компонентом ТЭ, которая влияет на выбор материалов для электродов, рабочий диапазон температур и т. д. В настоящее время коммерческие мембраны удовлетворяют всем требованиям, предъявляемые в процессе работы топливного элемента. Одной из лидирующих мембран на сегодняшний момент является мембрана Nafion, разработанная компанией DuPont. Однако процесс синтеза этих мембран является дорогостоящим из-за сложности синтеза [1]. В связи с этим возникает необходимость в поиске альтернативных аналогов полимерных мембран, которые подходят на роль протон-проводящей мембраны.

Альтернативным и относительно дешевым способом синтеза протонообменных мембран (ПОМ) для ТЭ является метод прививки ионногенных групп к полимерной матрице. Образцы получают на основе готовых коммерческих мембран в два этапа. На первом пленки облучают в растворе мономера, а после сульфатируют [2].

Целью данной работы является синтез и исследование пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) модифицированных радиационно-химическим методом, с последующим сульфированием пленок.

Экспериментальная часть. Образцы пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной 20 мкм, помещались в контейнеры с прививочным раствором (стирол-толуол 2:1) для последующего облучения. Облучение пленок проводили на циклотроне Р-7М ионами гелия. Энергия пучка ионов составляла 27 МэВ, ток пучка – 0,01 мкА/см². Время облучения варьировалось от 30 секунд до 2,5 минут.

После облучения образцы сульфировались в концентрированной серной кислоте при 95⁰С в течении 70 часов.

Результаты. На рисунке 1 представлены данные по кинетике прививки стирола в пленке ПВДФ. Как видно, с увеличением флюенса происходит полимеризация стирола в матрице ПВДФ. При значениях флюенса $2 \cdot 10^{13}$ - $2,5 \cdot 10^{13}$ ион/см² возможно внедрить в пленку ПВДФ до 5-7 масс. % стирола.

На рисунке 2 представлены УФ – спектры пленок после облучения в растворе стирола. По литературным данным полоса поглощения стирола (С8Н8) находится в интервале длин волн 240 – 260 нм

[3], что хорошо согласуется с экспериментальными данными. И можно заметить, что при увеличении флюенса увеличивается интенсивность линии, по которым можно судить о количественном содержании стирола в пленке.

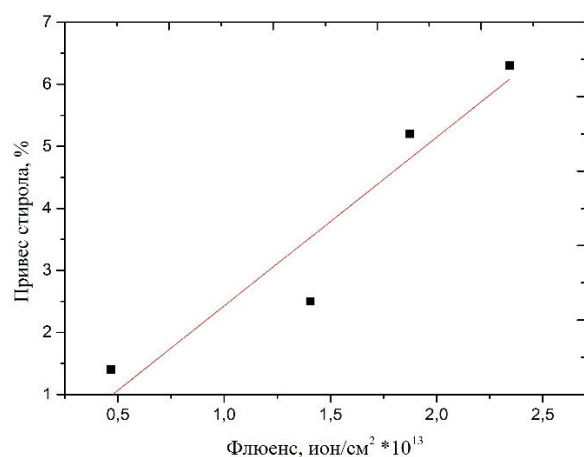


Рис. 1. Кинетика накопления стирола в полимерной матрице ПВДФ

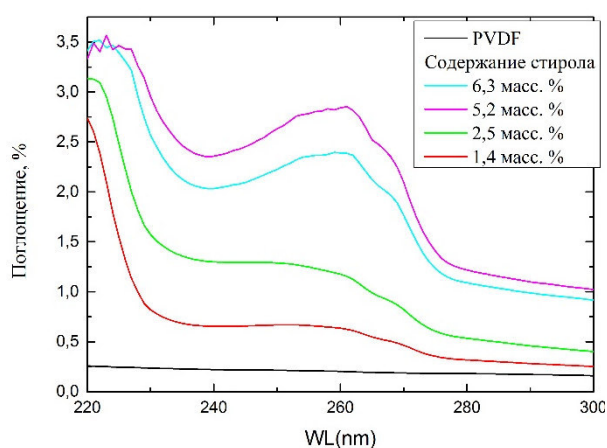


Рис. 2. УФ – спектры (поглощение) пленок после облучения в растворе стирола

В таблице 1 представлены значения протонной проводимости синтезированных мембран, сопоставленные со, степенью сульфирования, флюенсом и водопоглощением. Сульфирование привитого стирола к полимерной матрице придает пленкам ПВДФ гидрофильность и способность набухать в воде, что приводит к увеличению массы до 10%. Если сравнить значение обменной емкости с содержанием сульфо-групп в полимерной пленке, то можно увидеть, что при увеличении количества сульфо-групп в полимере происходит незначительное уменьшение значения обменной емкости, что можно объяснить постепенным увеличением части стирола не допустимой для сульфирования в условиях применяемой методики.

Таблица 1.

Значения флюенса, степени прививки стирола, сульфирования и протонной проводимости синтезированных пленок ПВДФ.

Флюенс, $\text{ион/см}^2, 10^{13}$	Сульфирование, %	Водопоглощение, %	Протонная проводимость, $\text{См/см} \cdot 10^{-5}$
0,469	3,17	0,97	--
1,406	3,56	4,36	2,532
1,875	3,89	8	17,123
2,344	4,34	8,59	66,313

Если сравнить значение обменной емкости с содержанием сульфо-групп в полимерной пленке (рисунок 3), то можно увидеть, что при значении степени сульфирования 4% наблюдается незначительный спад обменной емкости, что можно объяснить увеличением части стирола не допустимой для сульфирования.

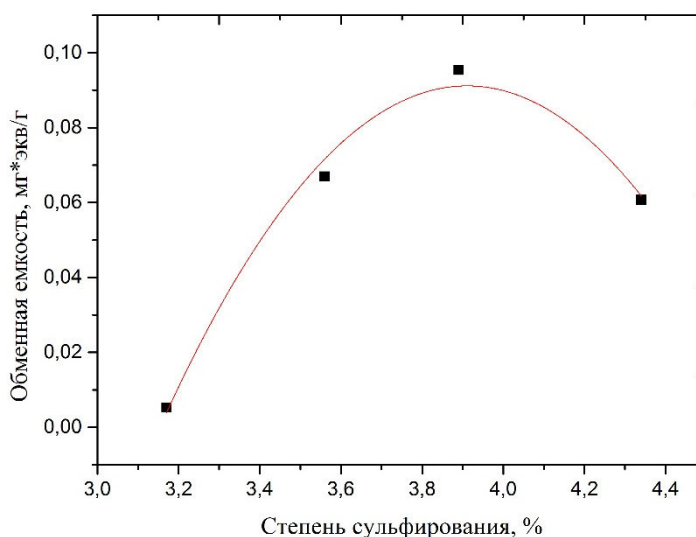


Рис. 3. Зависимость обменной емкости от степени сульфирования

Вывод. В результате проведенных исследований была изучена кинетика накопления стирола в полимерной пленке. Установлено, что при значениях флюенса $2 \cdot 10^{13}$ - $2,5 \cdot 10^{13}$ ион/см² возможно внедрить в пленку ПВДФ до 5-7 масс. % стирола. Показано, что водопоглощение синтезированных мембран заметно растет с увеличением степени сульфирования. Значения протонной проводимости синтезированных мембран составляет $1,2 \cdot 10^{-5}$ - $66,3 \cdot 10^{-5}$ См/см, что хорошо согласуется со значениями водопоглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галямов М.О. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов / М.О. Галямов, А.Р. Хохлов. - М.: Физический факультет МГУ, 2014. - 72 с.
2. Dargaville T. R. et al. High energy radiation grafting of fluoropolymers //Progress in Polymer Science. – 2003. – Т. 28. – №. 9. – С. 1355-1376.
3. Гулиев К. Г. и др. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-замещенных-1-(п-винилфенил) циклопропанов //Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №. 4. – С. 720-722.