

**Таблица 1.** Значения наблюдаемых констант скоростей реакций иницирования и роста цепи и активационные параметры метатезисной полимеризации **1** под действием **2**

T, K	1000/RT	$10^3 \cdot k_0$ , л • моль <sup>-1</sup> • с <sup>-1</sup>	$10^5 \cdot k_i$ , л • моль <sup>-1</sup> • с <sup>-1</sup>	$k_i/k_0$	$\Delta H_0$ , кДж • моль <sup>-1</sup>	$A_0$ , л • моль <sup>-1</sup> • с <sup>-1</sup>	$\Delta H_i$ , кДж • моль <sup>-1</sup>	$A_i$ , л • моль <sup>-1</sup> • с <sup>-1</sup>
295,05	0,408	0,24	0,51	0,02	-68	$3,18 \cdot 10^8$	-118	$4,33 \cdot 10^{15}$
303,15	0,397	0,66	2,16	0,03				
308,15	0,390	1,04	4,36	0,04				
313,15	0,384	1,67	10,3	0,06				
318,15	0,378	1,93	18,1	0,09				
323,15	0,372	2,85	33,2	0,12				

мидазолидинилиден]-дихлоро-(2-(N,N-диметиламинометил)-бензилиден)рутения (**2**) изучали методом <sup>1</sup>H ЯМР. Опыты проводили по следующей процедуре. В ампулу для анализа помещали смесь 50 мг мономера **1** и 400 мкл растворителя CDCl<sub>3</sub> и записывали спектр полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 200 мкл раствора 1 мг катализатора **2** в 1000 мкл CDCl<sub>3</sub> (концентрация мономера 0,354 моль/л, концентрация катализатора  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, мольное соотношение мономер:катализатор=670:1) и через определенные промежутки времени записывали спектр на Фурье ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) при заданной температуре.

Полимеризацию проводили в ампулах для исследований ЯМР, параллельно измеряя протонный спектр через определенный интервал времени. Измерение интенсивности резонансов

во времени позволяет следить за изменением концентрации **1** во времени и изучать кинетику процесса ROMP (рис. 1).

На основе значений наблюдаемых констант скоростей реакций иницирования и роста цепи при различных температурах (см. табл. 1) найдены величины активационных параметров метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата.

На рис. 2 приведены Аррениусовские температурные зависимости констант скоростей реакций иницирования и роста цепи метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата.

Исходя из данных, представленных на в табл. 2, можно сделать вывод о том, что образование активных центров происходит медленнее роста полимерной цепи.

## ВЫСОКОДОЗНАЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

А.А. Дюсембекова, В.В. Сохорева

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Шаманин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.dyussembek@gmail.com

В последнее время в качестве важнейших функциональных материалов выступают твердые электролиты с высокой проводимостью. Благодаря уникальности носителя тока, твердые электролиты с высокой подвижностью протона составляют особый класс ионных проводников. В силу высокой проводимости протонные электролиты широко применяются в качестве электрохимических устройств, а именно электролизеры для получения водорода, датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, водородные насосы, электрохимические аккумуляторы, топливные элементы. Пе-

речь твердых протонных проводников весьма объемный, к ним относятся соединения низкотемпературных неорганических кристаллогидратных соединений, который имеют ряд недостатков при эксплуатации [1, 2].

Однако существуют перспективные протонпроводящие материалы – полимерные протонпроводящие мембраны (ППМ), обладающие высокой протонной проводимостью в области средних температур (130–250 °С). Ранее, в качестве методов синтеза, применялся метод термической полимеризации полимерных материалов [3], также, широко рассматривается метод

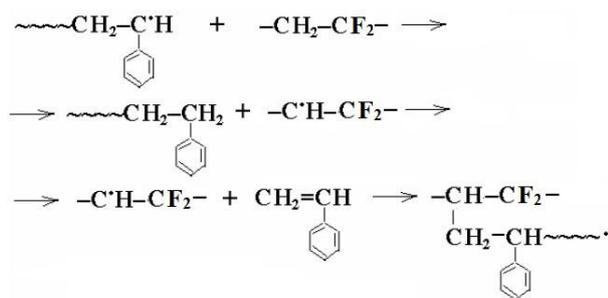


Схема 1.

радиационно-химической модификации (РХМ) полимерных мембран [4]. Чаще всего, исходным материалом выступает фторированная полимерная пленка [5].

В данной работе РХМ подвергали полимерную пленку ПВДФ ФТОРОПЛАСТ-2М с номинальной толщиной 20 мкм и мономер – стирол (органический раствор). При РХМ одновременно проходят два процесса: образование мембраны и дальнейшее модификация ПВДФ-стирол. На первом этапе полимерную пленку облучали ионами гелия с  $E=27$  МэВ для образования свободных радикалов в полимерной матрице. Далее к полимерному скелету присоединяются боковые подвески – стирол.

Время облучения образцов варьировали для набора разных доз вплоть до 5 МГр.

После проведения процесса РХМ, образцы промывали от остатков стирола на поверхности с помощью растворителя толуола, затем взвешивали.

### Список литературы

1. Иванов-Шниц А.К., Мурын И.В. *Ионика твердого тела. В 2 т.* – СПб.: С.-Петербург. Ун.-т, 2010. – Т.2. – 1000с.
2. Colombari Ph. *Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices.* – Cambridge Univ. Press, 1992. – 581p.
3. Добровольский Ю.А., Сангинов Е.А., Русанов А.Л. // *Альтернатив. энергетика и экология*, 2009. – Т.76. – №8. – С.112–132.
4. Dyussebekova A.A., Sokhoreva V.V. *Polymer membranes for hydrogen fuel cells // Key Engineering materials*, 2017. – V.743. – P.297–302.
5. Иванчев С.С., Мякин С.В. *Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии*, 2010. – №79. – С.117–134.

Таблица 1. Данные РХМ

№	Привес стирола, %	Время облучения, мин	Доза облучения, МГр
1	12	0,5	0,583
2	14,7	1	1,164
3	19	3	3,492
4	20,6	5	5,82

Влияние поглощенной дозы на процесс РХМ показывает, что с увеличением поглощенной дозы возрастает число радикалов. Это в свою очередь приводит к повышению значений привеса стирола и к увеличению скорости РХМ. В то же время, увеличение поглощенной дозы приводит к увеличению центров, инициирующих побочные процессы гомополимеризации и сополимеризации стирола в растворе. Такие процессы способствуют повышению вязкости раствора стирола и понижению концентрации стирола в растворе, особенно в приповерхностных участках, что способствует к снижению привеса стирола.

В данной работе модификация при поглощенной дозе 5,82 МГр последовало быстрое увеличение вязкости раствора стирола. Повышение вязкости также сопровождалось и при поглощенной дозе в 3,492 МГр, но на более поздних этапах процесса. Следует отметить, что огромным преимуществом РХМ на прямом эффекте является одностадийный процесс облучения и модификации образцов.