

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ  
СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА НА МОРФОЛОГИЮ  
ВОДНЫХ КАНАЛОВ В ИОНОМЕРНОЙ МЕМБРАНЕ:  
МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**И.Н. Веселов<sup>1</sup>, П.В. Комаров<sup>2,3</sup>, П.Г. Халатур<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Кафедра физической химии ТвГУ

<sup>2</sup>Кафедра теоретической физики ТвГУ

<sup>3</sup>ИНЭОС, РАН, Москва

*Методом динамической теории функционала плотности исследуется вопрос о том, как влияют особенности распределения полярных и неполярных мономеров вдоль по цепи сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонов на морфологию водных каналов, формирующихся в результате фазового разделения в иономерных мембранах на их основе.*

В долгосрочной перспективе низко- и среднетемпературные топливные элементы (ТЭ) позиционируются как альтернатива традиционным автономным источникам электроэнергии. Важным конструктивным элементом этих устройств является полимерная ионообменная мембрана, выступающая в роли разделителя между топливом и окислителем и обладающая способностью обеспечивать перенос протонов [1]. В настоящее время наибольшее распространение получили мембраны на основе перфторполимеров группы «нафийон» (Nafion®), благодаря их высокой ионной проводимости ( $\sim 10^{-2}$  См/см) [1; 2]. Однако они обладают высокой стоимостью (\$800 за  $1\text{ м}^2$ ) и их производство токсично. Поэтому, разработка дешевых и не требующих сложных технологических процессов полимерных иономерных мембран является актуальной задачей. В настоящее время ведутся работы по изучению различных типов синтетических полимеров и композитов на их основе для решения данной задачи [3 – 5].

В качестве объекта исследования в данной работе выбраны сульфированные ароматические полиэфирэфиркетоны (САПЭЭК). Полимеры данного класса обладают хорошими механическими свойствами, высокой химической стойкостью и долговечностью, относительно дешевы в производстве, однако их ионная проводимость зачастую недостаточно высока ( $0.04\text{--}0.71 \times 10^{-2}$  См/см) [6]. Мы предполагаем, что одним из возможных способов повышения ионной проводимости мембран является оптимизация морфологии иономеров путем подбора последовательности

чередования гидрофильных и гидрофобных звеньев в полимерной цепи [7;8].

В предыдущих работах [9;10] нами изучалась морфология водных каналов для системы САПЭЭК/вода в случае регулярного строения цепи иономера. В качестве повторяющегося фрагмента использовались короткие последовательности из сульфированных (А) и несulfированных (В) блоков  $[A_n B_m]_k$ . Была выполнена оценка диаметра водных каналов в зависимости от композиционного состава цепи и содержания воды в мембране. В результате выполненных исследований была выявлена оптимальная модельная композиция следующего состава  $[A_3 B_2]_8$  – регулярный мультиблок-сополимер. Однако основным способом получения САПЭЭК является метод прямого сульфирования, который достаточно прост и дешев по сравнению с методами получения блочных сополимеров. При этом сульфогруппы присоединяются к полимерной цепи случайным образом, а степень сульфирования определяется временем реакции [11].

Как известно, одним из факторов, влияющих на ионную проводимость иономерных мембран, является диаметр водных каналов, которые формируются в полимерной матрице в результате микрофазного разделения под влиянием воды. В данной работе исследовалось, как нарушение регулярности чередования блоков (в ранее найденной оптимальной модельной композиции полимерной цепи [9]) влияет на структуру водных каналов. Для контроля были рассмотрены системы, содержащие цепи со случайным распределением сульфированных и несulfированных звеньев.

Для моделирования САПЭЭК мы используем метод динамической теории функционала плотности (ДДФТ). Основная идея данного метода состоит в том, что моделируемые частицы заменяются на соответствующие поля, эволюция которых подчиняется уравнению Гинзбурга–Ландау. Более подробно данный метод описан в [9;12].

Исследуемую систему помещают в кубическую ячейку объемом  $V$  с периодическими граничными условиями. При этом сами цепи заменяют эквивалентными гауссовыми цепями, состоящими из силовых центров – «мезоскопических частиц», одинакового объема  $v$ , но различного типа  $\alpha$ . Этот объем определяет характерную длину  $a = (6v/\pi)^{1/3}$ , а следовательно, и масштабный диапазон, доступный для моделирования. Молекулы растворителя также описываются мезоскопическими частицами, причем подразумевается, что одна такая частица может содержать как одну, так и несколько молекул растворителя согласно выбранному объему  $v$ .

Каждому типу частиц  $\alpha$  сопоставляются зависящие от времени локальные плотности  $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ ,  $\alpha = \{A, B, C, \dots\}$ , которые описывают их рас-

пределение в пространстве. Временная эволюция локальных плотностей подчиняется уравнению

$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L_\alpha \nabla^2 \frac{\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]}{\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})} + \eta_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где  $F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]$  – функционал свободной энергии,  $L_\alpha$  – коэффициенты подвижности мезоскопических частиц типа  $\alpha$ ,  $\eta_\alpha(\mathbf{r}, t)$  – стохастический шум, распределение которого подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме. Функциональная производная  $\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]/\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})$  представляет собой парциальный химический потенциал  $\mu_\alpha(\mathbf{r})$  компоненты  $\alpha$  в точке  $\mathbf{r}$ . Поскольку система, описываемая уравнением (1), в общем случае находится в неравновесном состоянии, вводятся гипотетические внешние поля  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ , которые действуют на компоненту  $\alpha$  и подбираются так, что в каждый момент времени  $t$  распределение плотностей  $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$  отвечает равновесному состоянию.

Если в системе присутствует  $n_M$  макромолекул каждого сорта, связь между  $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$  и  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$  определяется функциональной производной

$$\phi_\alpha[\omega](\mathbf{r}) = -n_M k_B T \frac{\partial \ln Z_M}{\partial \omega_\alpha(\mathbf{r})}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $Z_M$  – внутримолекулярный статистический интеграл.

Дальнейшая конкретизация модели предполагает выбор феноменологического выражения для свободной энергии системы  $F[\phi, \omega]$ . Функцию  $F[\phi, \omega]$  удобно представить в виде суммы:

$$\begin{aligned} F_0[\phi, \omega] = & -k_B T \ln \frac{\prod_M Z_M^{n_M}[\omega]}{\prod_M n_M!} - \sum_\alpha \int \omega_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int_V \int_V \epsilon_{\alpha\beta} (3/2\pi a^2)^{3/2} \exp E \phi_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ & \frac{1}{2} \kappa_T v^2 \int_V \left( \sum_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r}) - \sum_\alpha \bar{\phi}_\alpha \right)^2 d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $E = -\frac{3}{2a^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2$ ,  $\bar{\phi}_\alpha$  – средняя плотность компоненты  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  – параметр сжимаемости ( $\kappa_T = 10kT$ ). Силовые константы  $\epsilon_{\alpha\beta}$  могут быть вычислены через параметр Флори–Хаггинса  $\chi_{\alpha\beta}$  посредством известного выражения  $\chi_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\beta} + \epsilon_{\beta\alpha} - \epsilon_{\alpha\alpha} - \epsilon_{\beta\beta})/2vk_B T$ . Данная формула обеспечи-

вает взаимосвязь между физическими свойствами реальной макромолекулы и энергией взаимодействия сегментов модельной цепи.

Для контроля разделения фаз (гидрофильной, гидрофобной и воды) в модели был использован параметр порядка  $\Lambda_\alpha$ . Эта характеристика определяется как средняя разность по объему между квадратом локальной плотности  $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$  и квадратом средней плотности:

$$\Lambda_\alpha(t) = \frac{V}{V} \int_V [\phi_\alpha^2(\mathbf{r}, t) - \bar{\phi}_\alpha^2] d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Большая величина параметра порядка указывает на сильное фазовое разделение, в то время как малые значения  $\Lambda_\alpha$  отвечают гомогенному состоянию системы.

Как уже было отмечено выше, САПЭЭК является результатом прямого сульфирования ароматического полиэфирэфиркетона АПЭЭК. Поэтому он содержит мономеры двух типов: *A* – полярные (гидрофильные) и *B* – неполярные (гидрофобные). В качестве статистического сегмента эквивалентной цепи для САПЭЭК был выбран базовый мономер АПЭЭК с молекулярным объемом  $v$ , равным  $0,25 \text{ нм}^3$ . Параметры  $\chi_{\alpha\beta}$  задавались как  $\chi_{AB}=21.6/RT$ ,  $\chi_{AC}=1.32/RT$  и  $\chi_{BC}=33.6/RT$ . Подробно параметризация данной модели описана в работе [9].

Как уже было отмечено выше, главной целью наших расчетов является ответ на вопрос, как зависит диаметр водных каналов от регулярности чередования блоков в полимерной цепи. Общая длина цепи предполагается фиксированной. Отклонение от регулярного строения задавалось с помощью числа случайных перестановок ( $n$ ) гидрофобных и гидрофильных звеньев в базовой последовательности  $[A_3B_2]_8$  из работы [9]. Ее выбор обусловлен тем, что в объеме мембраны возникает связанная сеть водных каналов при относительно низком содержании воды  $\lambda = 2$ , что лучше подобных результатов для Nafion® [13].

Для построения модельных полимерных цепей мы использовали следующий алгоритм: базовая цепь считается разбитой на повторяющиеся блоки состава  $A_3B_2$ , случайным образом выбирается заданное количество блоков (т.е.  $n = 2, 4$  или  $8$ ), в которых осуществляется по одной перестановке случайно выбранной пары разноименных бидов  $A \leftrightarrow B$ :

AAABV|AAABV|AAABV|AAABV|AAABV|AAABV|AAABV|AAABV  
(базовая композиция)

AABAV|BAABV|AAABV|AAABV|AABAV|AAABV|AAABV|AABVA  
(модифицированная композиция с  $n=4$ ).

Отдельно был рассмотрен случай, когда строение полимерной цепи целиком задается датчиком случайных чисел. При этом соотношение числа звеньев фиксировано пропорцией  $A:B = 3:2$ .

Поиск решения уравнений Ланжевена был выполнен на кубической решетке состоящей из  $32 \times 32 \times 32$  узлов. Шаг  $\Delta t$  интегрирования системы уравнений (1) был установлен равным 50 нс.

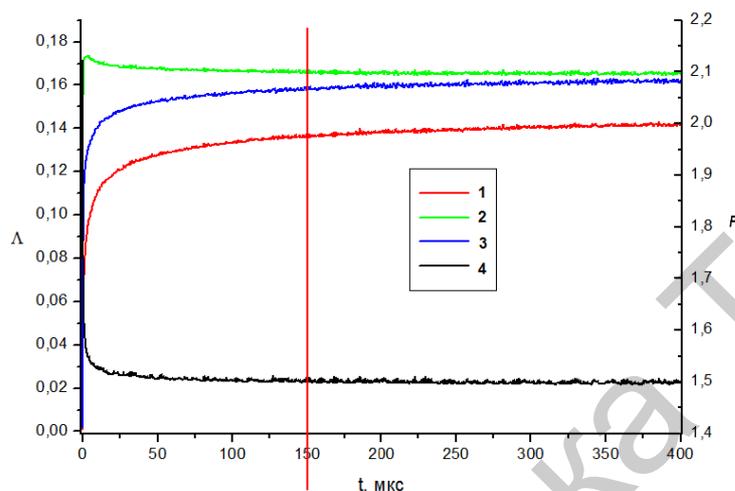


Рис.1. Зависимость параметра порядка  $\Lambda$  (для подсистем: 1 - A, 2 - B, 3 - вода) и плотности свободной энергии  $F$  (ккал/моль) от времени в случае  $n=8$  ( $T=300\text{K}$ ). Вертикальной чертой отмечена выбранная продолжительность времени моделирования

Результаты расчета свидетельствуют, что переход системы из начального состояния, когда пространственное распределение плотностей  $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$  является гомогенным, к состоянию фазового разделения происходит достаточно быстро, в течение 50-100 мкс, что можно проследить по изменению параметра порядка и плотности свободной энергии (рис.1). Поскольку дальнейшие изменения в системе незначительны и заключаются в небольших перестройках морфологии мембраны, то как и в работе [13] мы фиксировали общую продолжительность расчетов значением времени 150 мкс (3000 шагов расчетной схемы), что является достаточным для перехода модельной системы в состояние, близкое к равновесному.

Влияние случайного фактора в чередовании звеньев на морфологию мембраны оценивалось посредством расчета среднего диаметра водных каналов при разных  $n$ . Зависимость  $D(n)$  представлена на рис. 2. Отдельно показан случай стохастической цепи. Результаты, использованные для построения  $D(n)$ , были получены посредством усреднения серии из четырех расчетов с разной последовательностью звеньев в цепи; получившиеся значения диаметров были усреднены. Для случая полностью случайной цепи было сделано шесть расчетов с различными последовательностями звеньев в цепи.

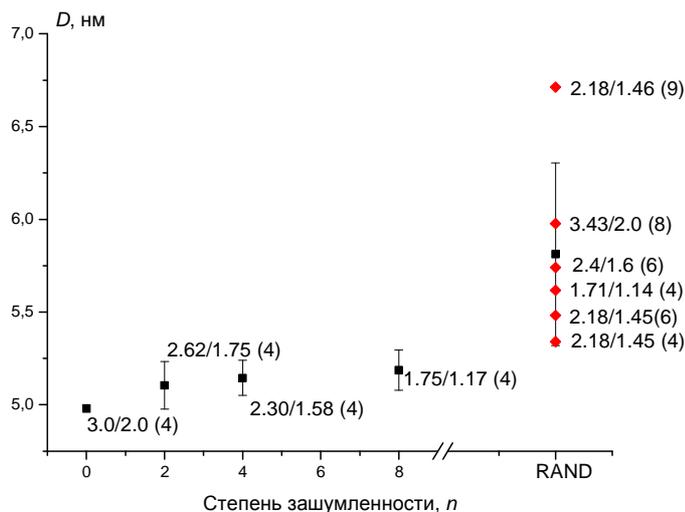


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра каналов от количества искажений в цепи. RAND – случайные цепи (для них значком ромба отмечены значения для отдельных цепей). Цифры рядом с точками характеризуют среднюю длину для гидрофильного / гидрофобного блока; цифра в скобках – максимальный размер блока

Как видно из рис. 2, привнесение шума в регулярную АВ-последовательность незначительно увеличивает диаметр водных каналов в образцах мембраны (с  $D=5.0$  нм до  $D=5.2$  нм). В то же время, для контрольных цепей наблюдается значительный разброс значений диаметра каналов (среднее значение диаметра составляет 5.7 нм). Полученные результаты объясняются тем, что при заданном числе перестановок в базовой последовательности разброс длин гидрофильных и гидрофобных блоков изменяется незначительно, в то время как для случайных последовательностей разброс длин блоков меняется в широких пределах. В пределе при переходе к диблок-сополимеру можно было бы ожидать, что диаметр протонпроводящих каналов будет максимальным. Однако для полимерных мембран, используемых в топливных элементах, важна способность разделять топливо и окислитель, которая также пропадает, если диаметр каналов будет слишком велик. Таким образом, должен существовать некий оптимальный размер диаметра каналов, при котором протонная проводимость была бы максимальной.

Диаметр протонпроводящих каналов определяется также содержанием воды в системе. При этом выделяют порог перколяции – минимальное содержание воды, при котором образуются протонпроводящие каналы. Зависимость среднего диаметра протонпроводящих каналов от содержания воды и числа перестановок в базовой последовательности представлена на рис. 3.

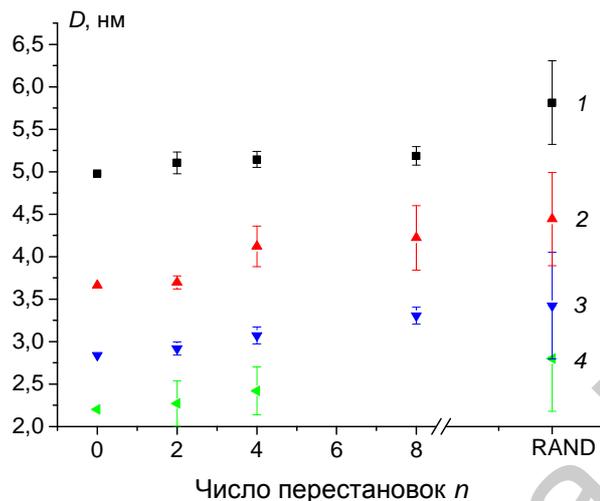


Рис. 3. Влияние содержания воды в мембране на диаметр каналов при различных  $n$ , 1 –  $w = 33\%$ , 2 –  $23\%$ , 3 –  $17\%$ , 4 –  $9\%$

Видно, что снижение содержания воды в системе уменьшает диаметр канала как для регулярной, так и зашумленной и полностью случайной цепи. Для случая  $n = 8$  (т.е. когда перестановки бидов  $A$  и  $B$  были произведены в каждом блоке) наблюдается высокий порог перколяции. При содержании воды  $w = 17\%$  каналы наблюдались лишь в трех образцах из четырех, а при  $w = 9\%$  каналы не образовывались вовсе, поэтому соответствующее значение на рис. 3. отсутствует. Заметим, что для всех остальных случаев перколяция наблюдалась в каждой модельной системе.

Таким образом, полученные результаты в сопоставлении с результатами работ [9] и [13] показывают, что по своим характеристикам сеть водных каналов в мембранах на основе САПЭЭК будет сопоставима со свойствами каналов в мембранах Nafion при средней длине гидрофильных и гидрофобных блоков соответственно 3 и 2 звена. При этом отклонения от регулярного строения, которые не сильно изменяют разброс длин блоков в сравнении с базовой последовательностью, не оказывают существенного влияния на морфологию иономерной мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-92005-ННС\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson M.S., Gottesfeld S. // Electrochem J. Soc. 1992. V. 139. P. 28.
2. Mauritz K. A., Moore R. B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535.

3. Jeske M., Soltmann C., Ellenberg C., Wilhelm M., Koch D., Grathwohl G. // *Fuel Cells*. 2007. V. 7. P. 40.
4. Carbone A., Pedicini R., Saccà A., Gatto I. and Passalacqua E. // *J. of Power Sources*. 2008. V. 178. P. 661.
5. Xiao L., Zhang H., Scanlon E., Ramanathan L. S., Choe E.-W., Rogers D., Apple T., Benicewicz B.C. // *Chem. Mater.* 2005 V. 17. P. 5328.
6. Lakshmi V.V., Choudhary V., Varma I.K. // *Macromol. Symp.* 2004. V. 210. P. 21.
7. Yang Y., Holdcroft S. // *Fuell Cells*. 2004. V. 5. P.171.
8. Balog S., Gasser U., Mortensen K., Gubler L., Scherer G.G., Benyoucef H. // *Macromolecular Chemistry and Physics* 2010. V. 211. P. 635.
9. Komarov P.V., Veselov I.N., Khalatur P.G. // *J. Polym. Sci. A*. 2010. V. 52. P.191.
10. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Chem Phys Lett*. 2010. V. 487. P. 291.
11. Wu H.-L., Ma C.-C., Li C.-H., Chen C.-Y. // *J. Polym. Sci. B*. 2006. V. 44. P. 3128.
12. Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffman C., Altevogt P., Goldbeck-Wood G. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4260.
13. Wescott J.T., Qia Y., Subramanian L., Capehart, T.W. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 134702.

**EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF IONOMER ON THE  
MORPHOLOGY OF WATER CHANNELS IN IONOMER  
MEMBRANES: MESOSCOPIC MODELING**

I.N. Veselov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur

Using the method of dynamic density functional theory we study the effect of sequence of polar and nonpolar monomers along a polymer chain of the sulfonated poly(ether-ether-ketone) on morphology of water channels, which are formed as a result of phase separation in these ionomer.