

УДК 541.64

## **МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРА СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИ (ЭФИР-ЭФИР КЕТОНА) В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**

**А.М. Супрун, Е.П. Алексеева, И.Н. Веселов**

Тверской государственной университет  
*кафедра физической химии*

С использованием метода диссипативной динамики частиц изучается морфология ионообменных мембран на основе диблоксополимеров сульфированных поли (эфир-эфир кетонов). Показана возможность получения триконтинуальных систем.

**ключевые слова:** диссипативная динамика частиц, ионообменные мембраны, диблоксополимеры.

Полимерная ионообменная мембрана является важнейшей составляющей низко- и среднетемпературных топливных элементов. За счет полупроницаемости мембраны обеспечивается разделение топлива и окислителя, а также возможность направленного переноса ионов одного типа к электроду, обеспечивая преобразование энергии химических связей в электрическую.

В настоящее время наибольшее распространение получили мембраны на основе перфторполимеров группы «нафион» (Nafion®), благодаря их высокой ионной проводимости ( $\sim 10^{-2}$  См/см) [1]. Однако токсичность производства и высокая себестоимость таких мембран являются одним из факторов, ограничивающих широкое распространение низкотемпературных топливных элементов. Кроме того, при превышении температуры свыше 80°C их протонная проводимость резко падает. Поэтому поиск новых высокоэффективных, дешевых и долговечных материалов для производства ионообменных мембран является актуальной задачей.

Среди термостойких иономеров наибольший интерес вызывают полиароматические полимеры, такие, как сульфированные поли (эфир-эфир кетоны) (СПЭЭК) [2]. При низкой себестоимости (поскольку их легче синтезировать) они обладают хорошими механическими свойствами, высокой химической стойкостью и долговечностью. В то же время их ионная проводимость зачастую недостаточно высока.

Данная работа является продолжением серии наших исследований [3; 4], направленных на изучение морфологии водных каналов для системы САПЭЭК/вода в случае регулярного и нерегулярного строения полимерной цепи. Как показали расчеты,

структура полимерной матрицы сильно зависит от размеров блоков. И поскольку диблоксополимеры являются предельным случаем укрупнения блоков в мультиблоксополимере, то мембранные материалы, созданные на их основе, могут быть не менее, а возможно и более эффективными, чем на основе мультиблоксополимеров. Дело в том, что в зависимости от химического строения в случае сильной несовместимости гидрофильного (А) и гидрофобного (В) блоков в ходе микрофазного разделения в полимерной матрице происходит формирование термодинамически устойчивых доменов определенной симметрии – гексагональной, кубической и ламеллярной. Домены с кубической симметрией имеют трехмерную периодичность в пространстве. Следовательно, такая мембрана будет обладать хорошо организованной проникающей сетью каналов, что должно положительно сказываться на её транспортных свойствах.

Для изучения влияния размера блоков в диблоксополимере на морфологию образующейся ионообменной мембраны сделаем следующие допущения: длина полимерной цепи для всех случаев одинакова и равна 24 звеньям; соотношение длин звеньев будем регулировать параметром  $n=1..12$ . Диапазон изменения  $n$  был ограничен, поскольку при больших значениях  $n > 12$  гидрофильные звенья образуют доминантную фазу, делая полимер водорастворимым и, следовательно, непригодным для использования в качестве мембран. В результате будем рассматривать модельную систему  $A_nB_{24-n}$ . Значения  $n$ , при которых возникает перколирующая сеть каналов, могут служить ориентиром при синтезе «идеального» иономера. Содержание воды в системе было выбрано фиксированным и составляет  $\phi_w = 0.3$ , что соответствует среднему содержанию воды в работающем топливном элементе. Размер ячейки варьировался ( $L = 20..36\sigma$ ) для выявления структурных упорядочений с разными характерными масштабами.

Поскольку масштабы изучаемых систем лежат в нанометровом диапазоне, для моделирования был выбран один из мезоскопических методов – диссипативная динамика частиц (ДДЧ). Данный метод является мезомасштабной техникой моделирования, предложенной Hoogerbrugge и Koelman [5] для изучения поведения мелкодисперсных частиц в потоке. Позднее он был расширен на молекулярные системы и представляет собой комбинацию методов молекулярной динамики, решеточного газа и ланжевеновской динамики.

ДДЧ имеет ряд преимуществ перед другими методами: во-первых, учет гидродинамических взаимодействий реализован так, что не содержит ресурсоемких расчетов. Во-вторых, используемые в ДДЧ значения временного шага для интегрирования уравнений движения в несколько раз больше, чем обычно используемые в молекулярной или броуновской динамике. Все это позволяет моделировать более крупные системы, содержащие сотни тысяч частиц, обычно недоступные для

классических методов молекулярной динамики из-за огромного количества вычислений.

Так же как и в молекулярной динамике, поведение частиц во времени описывается уравнениями движения Ньютона, которые связывают положение частиц, скорости и силы с помощью следующих уравнений:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \text{ и } \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i. \quad (1)$$

Однако в отличие от молекулярной динамики здесь используются силы, имеющие отталкивающий характер. Это объясняется тем, что ДДЧ описывает систему на мезоскопическом уровне.

Для простоты масса частиц принимается за 1, поэтому сила, действующая на частицу, равна ее ускорению. Равнодействующая сила записывается как сумма

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^{Spr} + \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^D), \quad (2)$$

где  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^C$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^R$  и  $\mathbf{F}_{ij}^D$  – вклады внутрицепных (деформация валентной связи), консервативных, случайных и диссипативных сил. Суммирование ведется по всем частицам в области радиуса обрезки  $r_c$ . Поскольку это единственный масштаб длины, его используют как единицу длины, принимая  $r_c = 1$ . Штрих в  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$  означает, что при вычислении данной силы учитываются только частицы, входящие в состав одной цепи.

Энергетические параметры  $a_{ij}$ , используемые в расчетах сил, связаны с параметром Флори–Хаггинса  $\chi_{ij}$  простым соотношением

$$a_{ij} = 25 + 3.497\chi_{ij}k_B T. \quad (3)$$

Если  $a_{ij} \sim 25$ , то  $\chi_{ij} \sim 0$ , что означает хорошую смешиваемость подсистем  $i$  и  $j$ , чем больше значение  $a_{ij}$ , тем больше несовместимость двух компонент.

В качестве начального состояния системы ( $t = 0$ ) было использовано случайное распределение полимерных цепей и мезоскопических частиц воды внутри ячейки моделирования. Для устранения влияния неучтенных особенностей начального распределения мы провели по три серии независимых расчетов. Это позволило определить вероятность возникновения морфологий с различными пространственными группами симметрии.

Для уменьшения эффектов «застекловывания» системы в метастабильных состояниях использовалось постепенное включение параметров отталкивания. В начальный момент времени все параметры

отталкивания равнялись 25. В ходе расчета на интервале от 0 до 100000 шагов они постепенно увеличивались до заданных значений. Далее вычисления производились при фиксированных значениях параметров  $a_{ij}$ . Хотя используемый подход позволяет улучшить релаксацию систем, тем не менее доля метастабильных состояний в общем числе конечных состояний достаточно велика.

Переход системы в равновесное состояние контролировался с помощью расчета параметра порядка [6]:

$$\Lambda = \frac{1}{L^3} \sum_{i=A,B,W} \int (\rho_i^2(\mathbf{r}) / \rho^2 - f_i) dV, \quad (4)$$

где  $\rho_i(\mathbf{r})$  - локальная плотность подсистемы  $i$ ;  $\rho$  - средняя плотность всех компонент;  $f_i$  - объемная доля подсистемы  $i$ . Параметр порядка позволяет определить прекращение структурной перестройки системы. Близкие к нулю значения параметра порядка отвечают гомогенной системе, в то время как  $\Lambda \gg 0$  указывает на фазовое разделение.

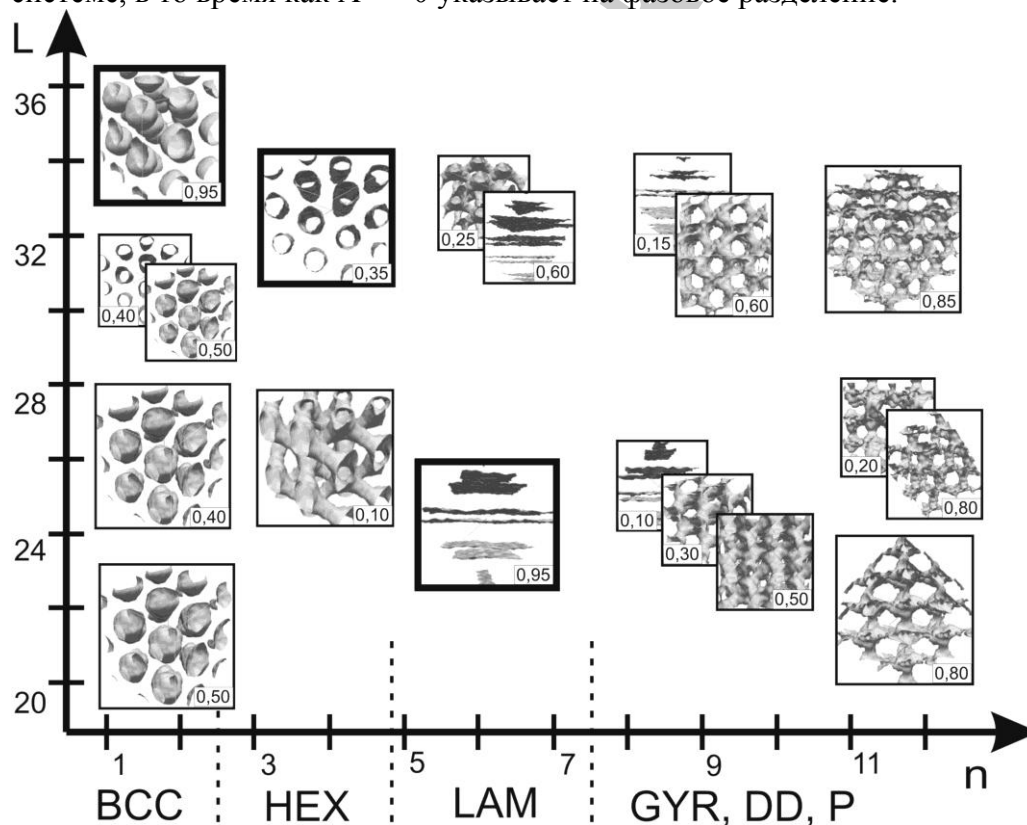


Рис. 1. Срез фазовой диаграммы для диблок-сополимера  $A_nB_{24-n}$  ( $T=300K$ ,  $\phi_w=0.3$ ). Вертикальные линии разделяют области наиболее частого возникновения различных морфологий для гидрофобных звеньев полимерной матрицы (BCC – объемноцентрированной, HEX – гексагонально упакованных цилиндров, LAM – ламеллярной, GYR – гироидной, DD – двойной алмазной, P – примитивной)

На рис. 1 представлены результаты среза фазовой диаграммы наиболее часто возникающих морфологий для гидрофобных блоков полимерной матрицы в зависимости от величины блоков и размера расчетной ячейки. Видно, что по мере увеличения размера гидрофильного блока система постепенно переходит от объемцентрированной к кубическим морфологиям (примитивная, двойная алмазная, гироид). Метастабильные состояния на рисунке не показаны тем не менее, они были учтены при расчете вероятности возникновения морфологии в заданной области. Долю метастабильных состояний можно получить, вычитая из единицы вероятности возникновения стабильных структур в заданной точке.

При определении морфологии для различных соотношений длин блоков, чтобы избежать влияния размеров ячейки, мы руководствовались следующими принципами. Во-первых, учитывались только стабильные морфологии (объемцентрированная, гексагональная цилиндрическая, ламеллярная, перфорированная ламеллярная и кубические морфологии – примитивная, двойная алмазная и гироид). Во-вторых, искомой для определенного соотношения длин блоков будет наиболее часто возникающая морфология, независимо от размера ячейки. Полученный срез фазовой диаграммы представлен в нижней части рис. 1.

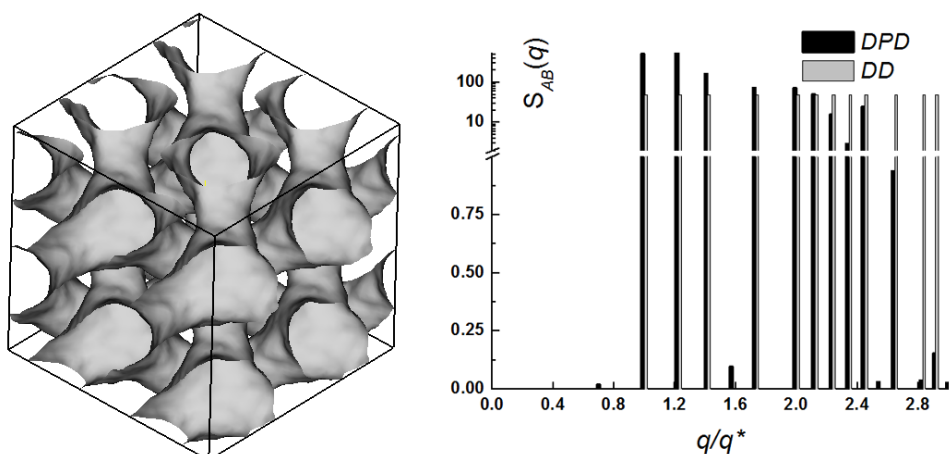


Рис. 2. Пример кубического упорядочения с двойной алмазной структурой ( $A_8B_{16}$ ,  $L=28\sigma$ ). Рядом приведено сравнение расчетного структурного фактора для этой системы с рефлексами, характерными для двойной алмазной структуры

Из выявленных триконтинуальных кубических морфологий наибольшей вероятностью характеризуется гироидная структура, возникающая для цепей  $A_9B_{15}$ . Другие триконтинуальные структуры обладают меньшей вероятностью возникновения, хотя встречаются при

определенных размерах ячейки. На рис. 2 представлена одна из таких типов структур – двойная алмазная.

Тип реализующейся морфологии подтверждался с помощью сравнения рассчитанного структурного фактора системы с теоретическими значениями рефлексов для различных структур, что также представлено на рис. 2.

Наиболее подходящей для «идеальной» системы водных каналов в ионообменной мембране является гироидная структура, поскольку она, как и другие морфологии, имеющие кубическую симметрию, характеризуется системой водных каналов, обладающей перколяцией по трем независимым направлениям. Кроме того, симметрия данного упорядочения позволяет ожидать, что при уменьшении содержания воды в мембране характеристики водных каналов будут изменяться равномерно во всем объеме мембраны, что может обеспечить низкое значение порога перколяции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31035-мол\_а).*

### **Список литературы**

1. Wilson M. S., Gottesfeld S. // *Electrochem J. Soc.* 1992. V. 139, P. 28.
2. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Yu S., Einsla B.R., Mc Grath J.E. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104, P. 4587.
3. Комаров П.В., Веселов И.Н., Халатур П.Г. // *Высокомолекулярные соединения.* 2010. Т. 52, № 2, С. 279.
4. Веселов И.Н., Комаров П.В. // *Российские нанотехнологии.* 2011. Т. 6, № 7/8, С. 97–102.
5. Hoogerbrugge P. J., Koelman J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics // *Europhysics Letters.* 1992. V. 19, P. 155–160.
6. Groot R.D., Madden T.J., Tildesley D.J. // *J. Chem. Phys.*, 1999. V. 110, № 19, P. 9739.

**MESOSCOPIC SIMULATION OF ION-EXCHANGE MEMBRANES  
BASED ON DIBLOCK COPOLYMERS OF SULFONATED POLY  
(ETHER-ETHER KETONE) IN WATER**

**A.M. Suprun, E.P. Alekseeva, I.N. Veselov**

The dissipative particle dynamics simulation method has been used to study mesophase formation of diblock copolymers of sulfonated poly (ether-ether ketone). The possibility of obtaining tricontinuous systems.

**Keywords:** *Ion-exchange membrane, diblock copolymer, fuel cells, computer simulation*

*Об авторах:*

СУПРУН Анастасия Михайловна – студент, ТвГУ, e-mail: suprunanastasia1112@yandex.ru.

АЛЕКСЕЕВА Елизавета Павловна – студент, ТвГУ, e-mail: alekseeva.lizaveta@gmail.com.

ВЕСЕЛОВ Игорь Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИнноЦентр ТвГУ, e-mail: igor.veselov@mail.ru.