

## Модификация протонопроводящих перфторированных мембран оксидом графена

© Ю.В. Кульвелис,<sup>1</sup> В.Т. Лебедев,<sup>1</sup> А.В. Швидченко,<sup>2</sup> Б.Б. Тудупова,<sup>1,2</sup> В.И. Куулар,<sup>1,2</sup> Н.П. Евлампиева,<sup>3</sup> Е.А. Мариненко,<sup>4</sup> А.С. Одинокоев,<sup>5</sup> О.Н. Примаченко,<sup>4</sup> И.В. Гофман<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“ — Институт высокомолекулярных соединений, 199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>Российский научный центр „Прикладная химия“, 193232 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: kulvelis\_yv@npfi.nrcki.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2024 г.

В окончательной редакции 12 октября 2024 г.

Принято к публикации 12 октября 2024 г.

На базе перфторированного сополимера типа Aquivion® получены композитные протонопроводящие мембраны с оксидом графена методом полива смеси компонентов на подложку с последующим испарением растворителя. При долях  $C_{GO} \geq 0.05$  wt.% оксид графена как модификатор в матрице создавал крупномасштабные структуры типа фибрилл (поперечный размер  $\sim 1$  mm) с параллельной укладкой на масштабах  $\sim 10$  mm. В пределах фибрилл данные сканирующей электронной микроскопии показали параллельную упаковку листов оксида графена, чередующихся с полимерными слоями. При  $C_{GO} = 0.1$  и  $0.2$  wt.% тесты на растяжение образцов вдоль фибрилл демонстрировали повышенные модуль упругости и предел эластичности относительно данных при поперечной деформации. Меньшие доли модификатора (0.02, 0.05 wt.%) вызвали упрочнение, увеличение деформационного ресурса и протонной проводимости ( $\sim 10\%$ , данные при 22, 50°C) преимущественно вдоль фибрилл. Найденная взаимосвязь структуры, механических и проводящих свойств композитов при вариации доли модификатора позволит направленно конструировать мембраны, регулируя их характеристики и степень анизотропии.

**Ключевые слова:** композиты, наноматериалы, слоистые структуры, прочность, протонная проводимость.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59726.327-24

### Введение

Разработки мембранных материалов на полимерной основе актуальны для широкой сферы применений: в водородной энергетике в качестве полиэлектролитов с протонной проводимостью [1–6], химических технологиях разделения компонент молекулярных смесей жидких (первапорация) и газообразных [7–10], медицине (диализ и насыщение крови кислородом) [11–20].

Определяющее значение здесь имеют возможности создания новых полимерных композитов с наночастицами различной природы: из металлов, оксидов, углеродных структур (фуллеренов, нанотрубок и наноалмазов, графена и его производных) [21,22]. Для внедрения в полимерные матрицы углеродные структуры привлекательны тем, что в зависимости от задачи они могут быть функционализированы множеством способов путем прививки к ним атомов и функциональных групп (H, F, OH, COOH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H и др.) [23–30]. Это придает таким

наночастицам необходимые гидрофильные (гидрофобные) свойства для формирования развитого интерфейса с полимером, когда создается сеть гибридных диффузионных каналов и формируется желаемый комплекс функциональных свойств мембран в отношении ионной проводимости, селективной проницаемости для атомов и молекул [5–7,21,22,31–35].

Эффективность наночастиц как модификаторов в значительной степени определяется их удельной площадью поверхности ( $S_{SP}$ ). Здесь лидируют 2D-структуры, графен и его производные, такие как оксид графена (ОГ) с рекордными показателями,  $S_{SP}^G = 2640$  m<sup>2</sup>/g [36] и  $S_{SP}^{GO} = 2418$  m<sup>2</sup>/g [37] относительно других форм углерода, производимых промышленно. Так, у детонационных наноалмазов (DND) удельная площадь поверхности почти на порядок ниже  $S_{SP}^{DND} \sim 400$  m<sup>2</sup>/g [38].

В мембранах листы графена и ОГ благодаря высокой удельной площади поверхности способны при весьма низких концентрациях создавать сильно развитый ин-

терфейс с матричным полимером. Однако для этого требуется обеспечить определенное сочетание физико-химических свойств компонент, таких как полярность, наличие с обеих сторон функциональных групп, способных формировать водородные связи и (или) обеспечивать ассоциацию за счет переноса заряда.

Поиск способов формирования функциональных гибридных структур ОГ-полимер особенно важен применительно к актуальным задачам конструирования протонпроводящих мембран — твердых полиэлектролитов для водородных топливных элементов. В настоящее время, несмотря на множество разработок различных полимерных ионообменных мембран [39–41], главным серийно используемым материалом остается перфторированный сополимер Nafion® , обладающий длинными боковыми цепями с терминальными сульфокислотными группами. В качестве ближайшей альтернативы рассматривается материал Aquivion® сходного химического строения [42]. За счет укороченных боковых цепей материал Aquivion® имеет улучшенные функциональные свойства относительно своего предшественника (Nafion®), хотя различия не носят радикального характера, и сополимеры имеют общую природу формирования ионных каналов для переноса протонов [42]. Каналы создаются в результате сегрегации сульфокислотных групп, покрывающих внутреннюю поверхность каналов и образующих гидрофильные области мембраны. Вокруг них неполярные скелетные цепи сополимера образуют гидрофобные оболочки [43]. Контактные оболочки, цилиндрические каналы объединяются в сборки (пучки) с локально параллельной укладкой каналов, что подтверждено данными рассеяния нейтронов и синхротронного излучения и нашло отражение в структурных моделях упорядочения перфторированных сополимеров [43–53].

Формирование канальной сети в перфторированных сополимерах как результат взаимодействий цепных фрагментов (гидрофобных, гидрофильных) и тенденций их к сегрегации, когда группировка ионных групп в той или иной мере сочетается с частичной кристаллизацией скелетных цепей, носит не регулярный, а вероятностный характер. В итоге, из фрагментов каналов создается связная, но случайная структура, которая не гарантирует устойчивость механических и проводящих свойств мембраны в рабочих условиях при повышенных температурах и механических нагрузках в химически агрессивной среде.

Для улучшения функциональных свойств, увеличения их ресурса и стабильности представляется перспективным армировать полимерные матрицы 2D-углеродными структурами, для чего наиболее подходит гидрофильный ОГ. За счет гидроксильных групп на поверхности ОГ способен формировать с сульфокислотными группами перфторированного сополимера 2D-проводящий интерфейс, который может служить для накопления и переноса протонов сам по себе и в качестве протяженной платформы для связывания ионных каналов сополимера.

Целью настоящей работы в первую очередь была разработка методологии приготовления композитных мембран на основе сополимера типа Aquivion® при его связывании с листами ОГ в процессе изготовления образцов из смешанных растворов компонентов методом полива на твердые полированные подложки с выбором режимов испарения растворителя при вариации количества модификатора. Полученные пленочные композиты были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, механического тестирования в режиме одноосного растяжения, импедансной спектроскопии при разных температурах с анализом возможной анизотропии свойств пленок в их плоскости за счет структурирования наполнителя в мембранах.

## 1. Образцы и методы исследования

### 1.1. Суспензия оксида графена

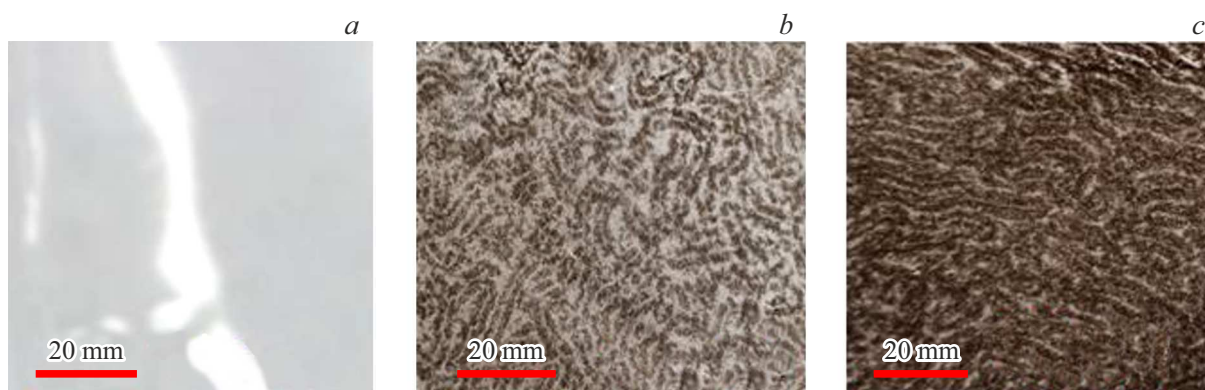
Исходный материал представлял собой дисперсию ОГ в воде (0.06 wt.%), приготовленную путем окисления и эксфолиации графита модифицированным методом Хаммерса [54,55]. Чтобы получить конечный продукт, дисперсию ОГ в диметилформамиде (ДМФА), водную дисперсию подвергали многократному центрифугированию, и собранный осадок растворяли в ДМФА, удаляя остаток воды центрифугированием. В условиях синтеза обработка суспензии ОГ ультразвуком была исключена, чтобы не допустить деструкции ОГ. В итоге были получены дисперсии ОГ в ДМФА с концентрациями 0.81 и 0.76 wt.%, где листы ОГ имели отрицательный  $\xi$ -потенциал ( $-43.3 \pm 0.8$  mV и  $-36 \pm 3$  mV соответственно).

### 1.2. Сополимер

Перфторированный сополимер с короткими боковыми цепями Sh-19 (эквивалентная масса  $EW = 910 \pm 3$  g/mol  $SO_3H$ ) — аналог коммерческого материала Aquivion® — синтезировали методом водно-эмульсионной сополимеризации [56] с последующим переводом в сульфокислотную форму и приготовлением 5% раствора в ДМФА для использования при изготовлении мембран [57].

### 1.3. Мембраны

На основе сополимера Sh-19 готовили композитные мембраны — пленки толщиной  $\sim 50$   $\mu$ m с малыми добавками ОГ (0.02, 0.05, 0.1 и 0.2 wt.% относительно сополимера — образцы Sh19GO002, Sh19GO005, Sh19GO01, Sh19GO02). Смеси растворенных в ДМФА компонентов поливали на поверхность полированного стекла, и далее испаряли растворитель при температуре 70°С (метод полива) [58]. Для сравнения аналогичным образом получали мембрану из исходного сополимера без наполнителя (образец Sh19). Дополнительно при 60°С



**Рис. 1.** Фотографии поверхности мембран: *a* — сополимер типа Aquivion® без наполнителя, *b, c* — композиты сополимера, содержащие 0.1 и 0.2 wt.% ОГ.

приготовили мембрану с концентрацией ОГ 0.05 wt.% (образец Sh19GO005T60), чтобы определить влияние температуры высыхания на структуру, механические и электрокинетические характеристики композитов.

#### 1.4. Методы исследования

Образцы мембран были изучены методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), протестированы по механическим и проводящим свойствам. Поверхность ОГ тестировали методом СЭМ с помощью многофункциональной аналитической системы со скрещенными ионными и электронными пучками, оснащенной электронно-оптической колонкой GEMINI® (Zeiss AURIGA Laser, Carl Zeiss, Jena, Germany), получая СЭМ изображения на детекторах вторичных электронов (In-Lens и Everhart-Thornley SE2, (Carl Zeiss, Jena, Germany)). Для обработки изображений использовали Программный пакет SmartSEM® (Carl Zeiss, Jena, Germany). Механические испытания мембранных пленок на основе материала Sh-19 (аналога Aquivion) были проведены на установке AG-100X Plus (Shimadzu Corp., Japan) в режиме одноосного растяжения образцов длиной 20 mm со скоростью 100 mm/min. Полоски образцов для испытаний вырезали из мембран в двух ортогональных направлениях, чтобы оценить возможную анизотропию механических свойств. Проводимость образцов измеряли методом импедансной спектроскопии в двух ортогональных направлениях на поверхности пленок также для оценки анизотропии. Анализ электрокинетического потенциала частиц ОГ в ДМФА проводили с использованием анализатора Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Austria).

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Структура мембран

Исходный сополимер формировал гладкую однородную мембрану без заметных дефектов (рис. 1, *a*). В ком-

позитных мембранах наполнитель, начиная с концентрации 0.05 wt.%, создал регулярную систему крупномасштабных неоднородностей — областей сгущения и разрежения (темных, светлых), хорошо видимых на свет, что иллюстрируют данные при характерных долях ОГ равных 0.1 и 0.2 wt.% (рис. 1, *b, c*). Наблюдаемые темные образования (размер  $\sim 1$  mm), насыщенные ОГ области, сгруппированы в фибриллы (линейные, искривленные), на масштабе  $\sim 10$  mm, уложенные параллельно с промежутками  $\sim 1$  mm. При наращивании количества ОГ от 0.1 до 0.2 wt.% промежутки сократились, а плотность упаковки фибрилл увеличилась вместе с усилением нематического порядка (рис. 1, *b, c*).

Структурирование композитов свидетельствует о том, что в ходе приготовления пленок, по мере концентрирования смеси компонентов, полимерная фаза отделялась от фазы ОГ, когда его листы склеивались полимером в слоистые частицы (пластины). В растворах перекрытие пластин вело к образованию фибрилл с последующим нематическим упорядочением, фиксированным при высушивании образцов (рис. 1, *b, c*). Для понимания природы достигнутого структурирования мембран следует остановиться на кинетических особенностях их приготовления.

Регулярная морфология композитов указывает на то, что при высыхании образцов диффузия растворителя к их поверхности происходила интенсивнее между листами ОГ в сравнении с замедленной миграцией молекул растворителя в вязком полимерном растворе. Обогащенные наполнителем области возникали за счет флуктуаций плотности распределения ОГ в растворе, где листы ОГ за счет локальных искривлений имели увеличенную эффективную толщину и при контактах создавали обедненные сополимером 2D-каналы с быстрой диффузией растворителя. По мере удаления растворителя листы ОГ объединялись в слоистые агрегаты, что происходило быстрее, чем высыхал полимерный раствор, и там успевали образоваться крупные ОГ структуры, обнаруженные в мембранах (рис. 1, *b, c*). В то же время

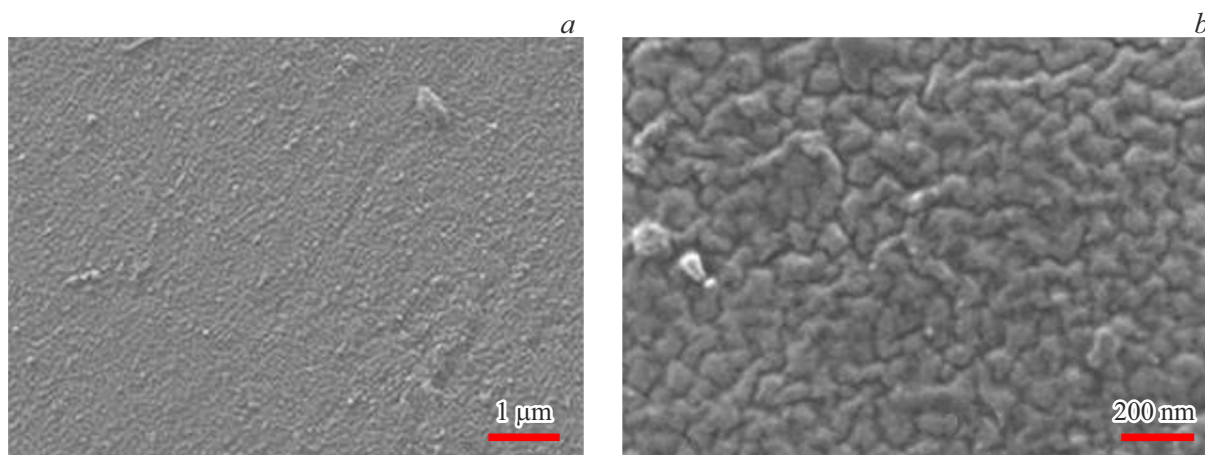


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности пленки исходного сополимера на масштабах  $1\ \mu\text{m}$  (a) и  $200\ \text{nm}$  (b).

цепям сополимера через сульфокислотные группы было энергетически выгодно создавать полярный интерфейс с листами ОГ, что сопровождалось сегрегацией полярных (неполярных) фрагментов цепей. В результате формировались гибридные сборки с чередованием листов ОГ и слоев неполярных полимерных фрагментов. Этот механизм сегрегации резко отличается от такового в матрице чистого сополимера. Там ионные группы выстраивают тонкие линейные каналы с гидрофобными полимерными оболочками. В композите с большой поверхностью (ОГ) должны преобладать плоские ионные каналы в ламелях из чередующихся ОГ листов, интерфейса и неполярных полимерных слоев.

Таким образом, оба механизма упорядочения компонент композитов связаны с локальным разделением чисто полимерной и смешанной фаз, что вместе способствует формированию наблюдаемой регулярной морфологии поверхности композитов (рис. 1, b, c).

Непосредственно на микронных (субмикронных) масштабах сегрегация ОГ в полимерных матрицах была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2–4). Съемка мембранной пленки типа Aquivion® (рис. 2) показала полимерные домены масштаба  $100\ \text{nm}$ , что наблюдали ранее методами СЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [57]. Вследствие введения ОГ в сополимер (0.1, 0.2 wt.%) в мембранах появились скопления ОГ между свободными полимерными участками (рис. 3, 4). Наблюдаемые частицы ОГ неправильной формы сильно различались по размерам и геометрии из-за сильного влияния сополимера на конформацию листов ОГ. Они были складчатыми и повторяли профиль покрытых ими полярных границ полимерных доменов (рис. 3, 4). Отмеченные закономерности структурирования композитов подтвердились также при низких концентрациях ОГ (0.02, 0.05 wt.%) (рис. 5).

На поверхности композита с минимальной долей ОГ (0.02 wt.%) на рис. 5, a (масштаб  $1\ \mu\text{m}$ ) видна его сло-

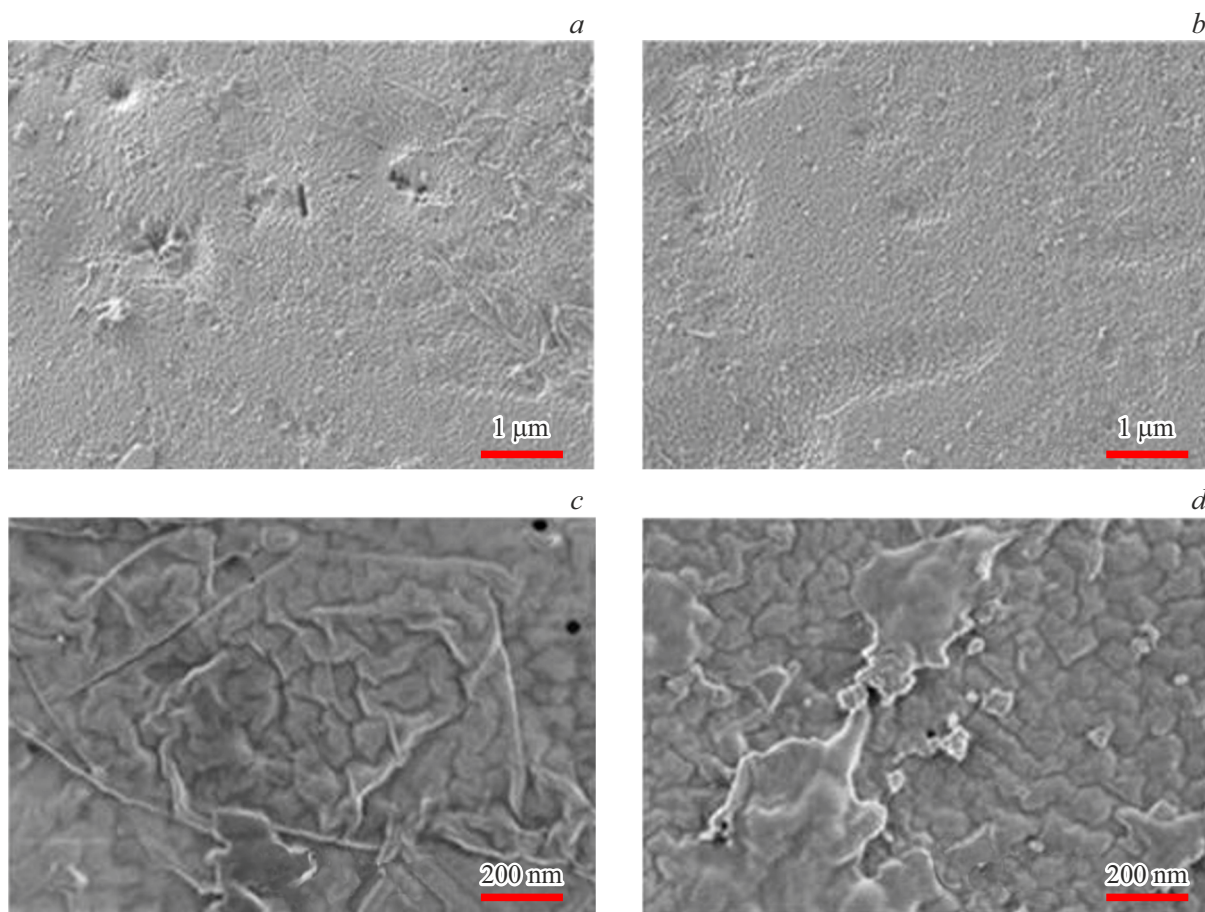
стая упаковка с полимерными промежутками, заметен ориентационный порядок в расположении частиц ОГ (рис. 5, a). На меньшем масштабе ( $200\ \text{nm}$ ) наблюдаются фрагменты ОГ, покрывающие полимерные домены (рис. 5, b).

Обогащение наполнителем до 0.05 wt.% ведет к покрытию поверхности мембраны складчатыми структурами ОГ микронного масштаба (рис. 6, a) при наличии областей с малыми включениями наполнителя (рис. 6, b). На меньшем масштабе ( $200\ \text{nm}$ ) на заполненных ОГ участках поверхности видны свернутые фрагменты ОГ, плотно покрывающие полимерные домены (рис. 6, c).

В последующих экспериментах установлено, что важную роль в формировании морфологии мембран играет температура испарения растворителя, что видно из сравнения данных для образцов, высушенных при  $70^\circ\text{C}$  (рис. 2–6) и  $60^\circ\text{C}$  (рис. 7).

На примере образца, содержащего 0.05 wt.% ОГ, видно, что снижение температуры высушивания способствует упорядочению композита на субмикронном масштабе (рис. 7). В этом случае листы ОГ покрывают полимерные домены, приобретая складчатую конформацию с периодом  $\sim 600\ \text{nm}$  (рис. 7).

Результаты СЭМ и наблюдения морфологии поверхности мембран на макроуровне выявили механизм упорядочения компонентов в бинарных композитах ОГ и сополимера типа Aquivion®, заключающийся в плотном связывании цепей сополимера своими полярными фрагментами с полярной поверхностью ОГ, что формирует параллельную слоистую упаковку ОГ листов с полимерными промежутками. Эффект упорядочения сильнее проявлен в мембране, приготовленной при пониженной температуре испарения растворителя ( $60^\circ\text{C}$ ) из растворной смеси сополимера и ОГ. В ходе приготовления образцов взаимодействие компонент приводит к сильному искривлению листов ОГ и формированию развитого интерфейса ОГ-сополимер.



**Рис. 3.** Морфология пленки композита (0.1 wt.% ОГ) по данным СЭМ: участки поверхности с модификатором (*a*) и без него (*b*) на масштабе 1  $\mu\text{m}$ ; *c, d* — участки с модификатором на масштабе 200 nm.

Структурирование композитов в результате введения в матрицу сополимера малых количеств ОГ заметно отразилось на механических (прочностных) свойствах и ионной проводимости полученных материалов.

## 2.2. Механические свойства композитов

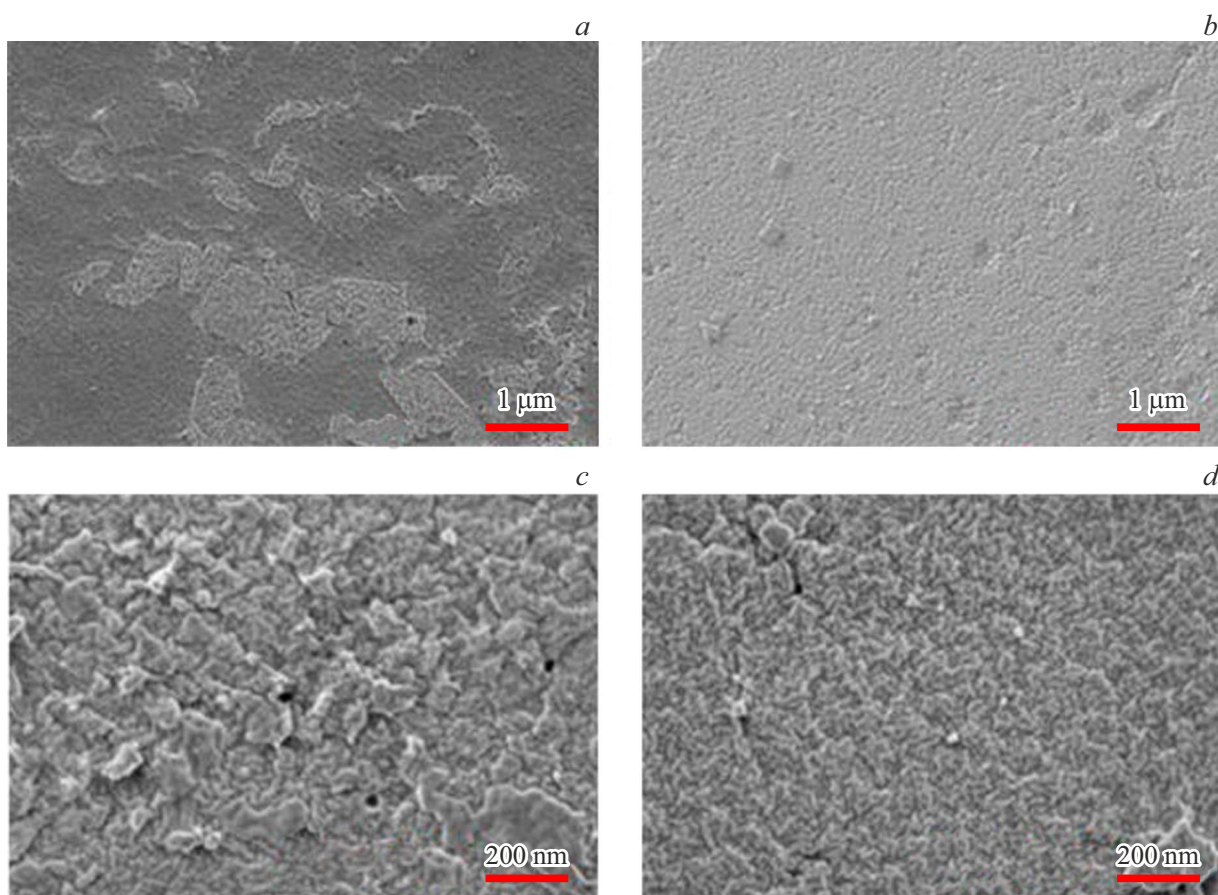
Деформационные кривые мембранных пленок на основе материала Sh-19 (аналога Aquivion®) приведены на рис. 8.

Данные для серии композитов с долями ОГ 0.02–0.2 wt.% сравнивали с результатами для образца без наполнителя. Чтобы выявить возможную анизотропию механических свойств композитов из-за сегрегации компонентов, из пленок, содержащих 0.1 и 0.2 wt.% ОГ, вырезали полосы вдоль и поперек направления фибрилл на поверхности пленок (рис. 1), и далее тестировали эти образцы на растяжение. На основе кривых деформирования (рис. 8) определяли модуль упругости  $E$ , предел пластичности  $\sigma_y$ , прочность  $\sigma_b$  и предельную деформацию до разрушения  $\epsilon_b$  (табл. 1).

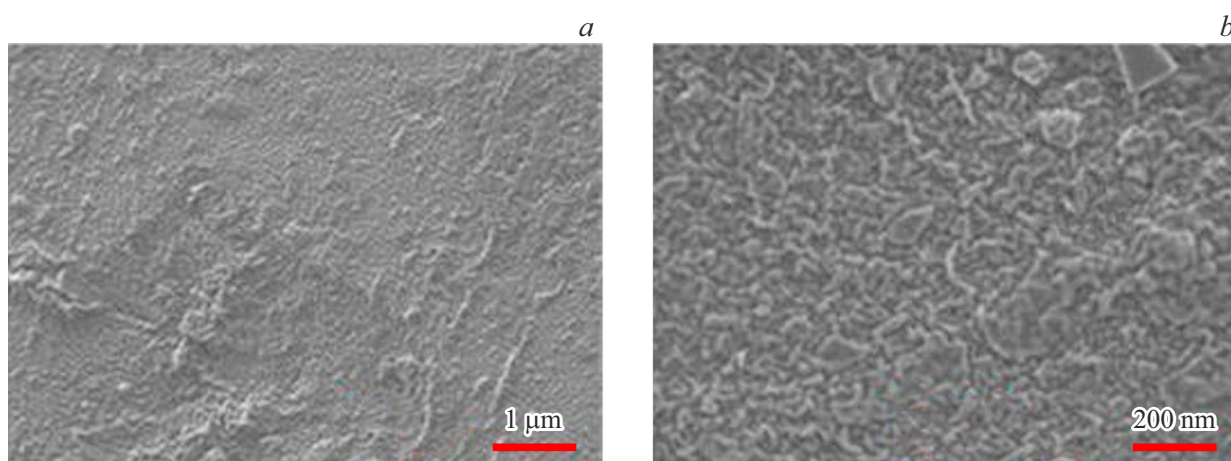
Мембраны, представлявшие собой низко модульные материалы ( $E < 270$  МПа) с относительно уз-

ким диапазоном вариации деформационных ресурсов ( $\epsilon_b = 205 - 317\%$ ) (табл. 1), демонстрировали общий характер деформирования с переходом через предел пластичности при  $\epsilon \sim 6 - 8\%$  (резкое снижение наклона кривой) (рис. 8). Кривые  $\sigma(\epsilon)$  не имели выраженного участка распространения шейки через образец, как и локального максимума, отвечающего пределу пластичности, и дальнейшее растяжение образцов ( $\epsilon > 10 - 15\%$ ) происходило при последовательном росте напряжения (деформационное упрочнение) (рис. 8).

Далее для образцов сравнивали поведения параметров, найденных на начальных участках деформационных кривых (модуля упругости и предела пластичности) (рис. 9, *a, b*). Концентрационные зависимости  $E(C_{GO})$ ,  $\sigma_y(C_{GO})$  демонстрировали сходство (рис. 9, *a*) в сериях измерений на образцах в виде полос, вырезанных вдоль и поперек фибрилл на поверхности пленок (рис. 9, *a*). Это отвечало линейной корреляции между параметрами,  $\sigma_y = \alpha + \beta \cdot E$ , с постоянной  $\alpha$  и коэффициентом  $\beta = d\sigma_y/dE$ , сопоставимым с удлинением в области перехода к пластическому деформированию (рис. 9, *b*). В случае продольного растяжения коэффициент  $\beta = \beta_p = 0.048 \pm 0.015$  на 30% превосходил тако-



**Рис. 4.** Морфология поверхности пленки композита (0.2 wt.% ОГ, данные СЭМ), показаны участки, содержащие ОГ (*a, c*) и без наполнителя (*b, d*) на масштабах 1 μm (*a, b*) и 200 nm (*c, d*).

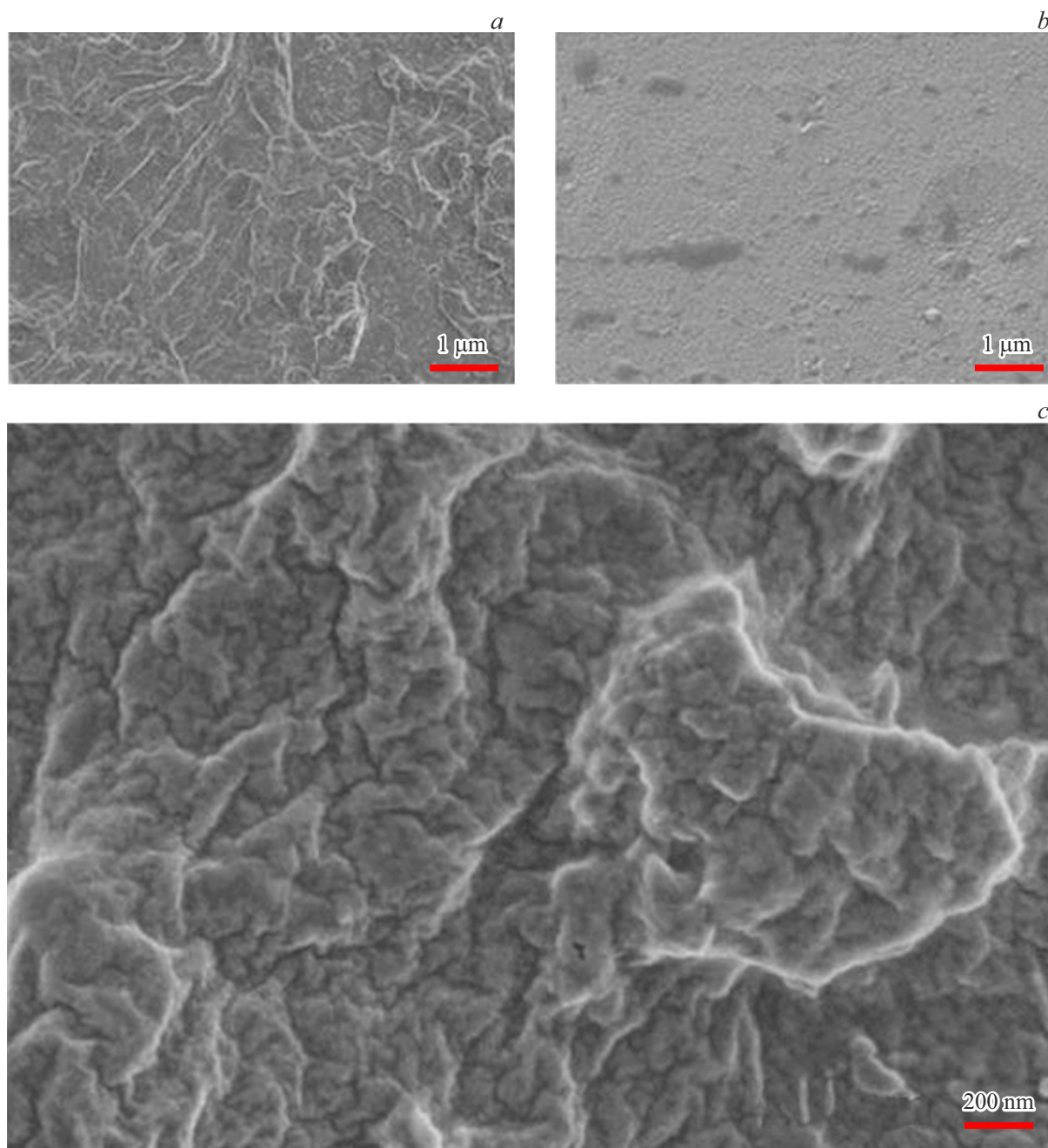


**Рис. 5.** Морфология поверхности пленки композита с низкой долей ОГ (0.02 wt.%). Данные СЭМ на масштабах 1 μm (*a*) и 200 nm (*b*).

вой для поперечной деформации  $\beta = \beta_t = 0.037 \pm 0.015$ . В первом варианте фибриллы растягивали вместе с полимером между ними, во втором было достаточно удлинить полимерные промежутки между фибриллами. Соотношение  $\beta_p > \beta_t$  свидетельствует о том, что

фибриллы составлены из армированного листами ОГ полимера. Поэтому они жестче полимерной матрицы.

Эти выводы были подтверждены анализом поведения других характеристик — прочности и предельной деформации до разрушения (рис. 9, *c, d*).



**Рис. 6.** Морфология пленки композита с долей ОГ (0.05 wt.%). СЭМ изображения на масштабе 1  $\mu\text{m}$ , фрагменты поверхности с большим содержанием ОГ (a) и малым содержанием ОГ (b), и масштабе 200 nm (c).

При разрушении пленок разница между критическими параметрами ( $\sigma_b$ ,  $\varepsilon_b$ ) (рис. 9, c) в зависимости от направления растяжении образцов существенно меньше таковой для модуля упругости и предела пластичности, поскольку деструкция вероятнее в наименее прочных преимущественно полимерных областях композита. Так, при деформации вдоль фибрилл прочность ( $\sigma_{bp}$ ) в среднем выше, чем при ортогональном растяжении ( $\sigma_{bt}$ ), при малой разнице этих величин  $(\sigma_{bp} - \sigma_{bt})/\sigma_{bt} \approx 2\%$ . Для предельных деформаций соотношение обратное,

$\varepsilon_{bt} > \varepsilon_{bp}$ ,  $(\varepsilon_{bt} - \varepsilon_{bp})/\varepsilon_{bp} \approx 3\%$ . В обоих случаях при вариации доли ОГ (за исключением верхнего предела  $C_{GO} = 0.2 \text{ wt.}\%$ ) корреляция между параметрами линейная,  $\sigma_b = \alpha_b + \beta_b \cdot \varepsilon_b$ , с постоянной  $\alpha_b$  и коэффициентом  $\beta_b$ , значения которого для направлений вдоль и поперек фибрилл практически не различаются:  $\beta_{bp} = 0.079 \pm 0.002 \text{ MPa}/\%$ ,  $\beta_{bt} = 0.078 \pm 0.025 \text{ MPa}/\%$  (рис. 9, d).

Главный результат заключается в том, что достаточно малого количества ОГ (0.05 wt.%) достаточно, чтобы

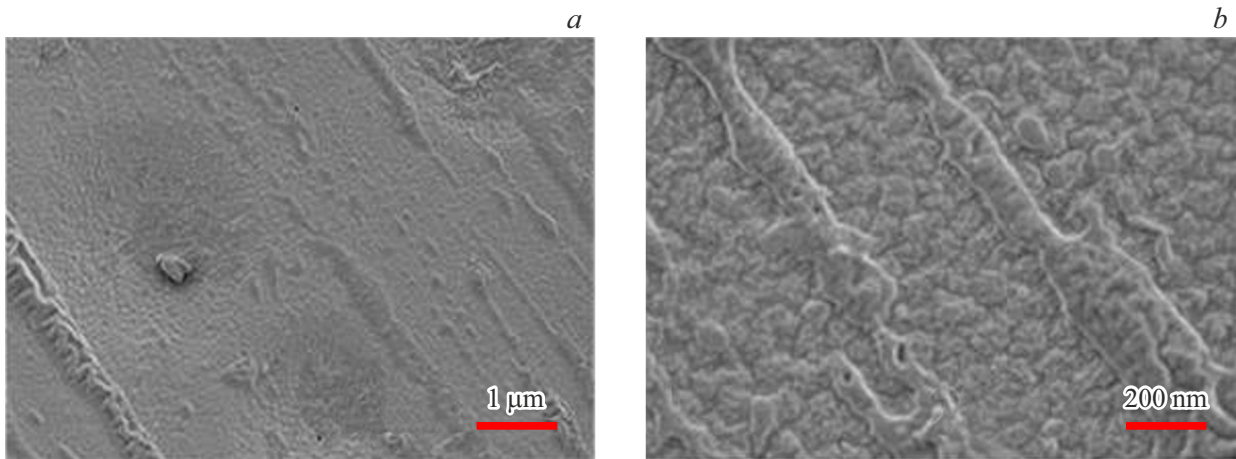


Рис. 7. Упорядочение ОГ в композите (0.05 wt.%), высушенном при 60°C. Данные на масштабах 1 μm (a) и 200 nm (b).

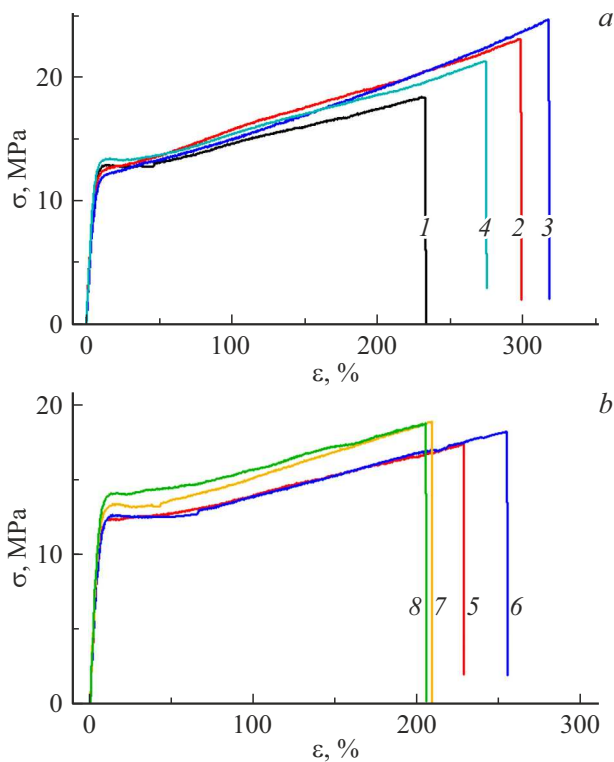


Рис. 8. Диаграммы напряжение–растяжение для мембран: a — пленка без ОГ (1), композиты с долями ОГ 0.02 (2) и 0.05 wt.%, (3, 4); b — композиты с 0.1 (5, 6) и 0.2 wt.% ОГ (7, 8), измерения при деформировании вдоль (5, 7) и поперек (6, 8) ориентации фибрилл на поверхности пленок. Данные для пленок, изготовленных при 70°C (1, 2, 4–8) и 60°C (3).

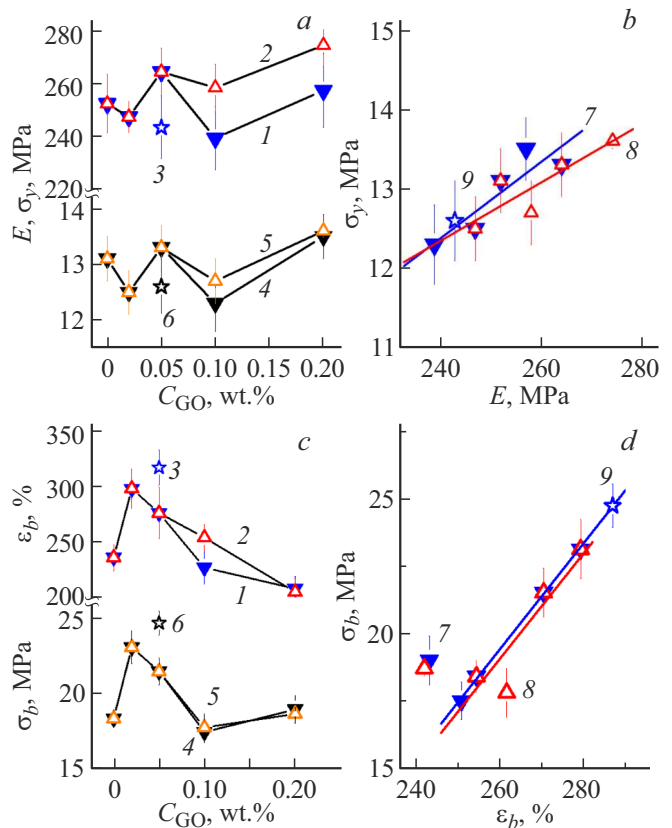


Рис. 9. Механические характеристики мембран: a — модуль упругости  $E$  (1–3) и предел пластичности  $\sigma_y$  (4–6) в зависимости от доли наполнителя  $C_{GO}$ ; b — линейная корреляция между величинами  $\sigma_y$  и  $E$  в мембранах, растянутых вдоль, либо поперек фибрилл; c — предельная деформация до разрушения  $\epsilon_b$  (1–3), прочность  $\sigma_b$  (4–6) мембран в зависимости от содержания модификатора  $C_{GO}$ ; d — корреляции величин  $\sigma_b$  и  $\epsilon_b$ . Кривые 1, 4, 7 и 2, 5, 8 — данные при деформации образцов вдоль, либо поперек направления фибрилл в серии мембран с разным содержанием ОГ, приготовленных при 70°C; точки 3, 6, 9 — для композита (0.05 wt.%), полученного при 60°C.

повысить модуль и предел пластичности,  $\Delta E/E_0 \approx 4.8\%$ ,  $\Delta\sigma_y/\sigma_{y0} \approx 1.5\%$ , относительно чистого сополимера и упрочнить материал, увеличив деформационный ресурс,  $\Delta\sigma_b/\sigma_{b0} \approx 17\%$ ,  $\Delta\epsilon_b/\epsilon_{b0} \approx 17\%$  (табл. 1, рис. 9).

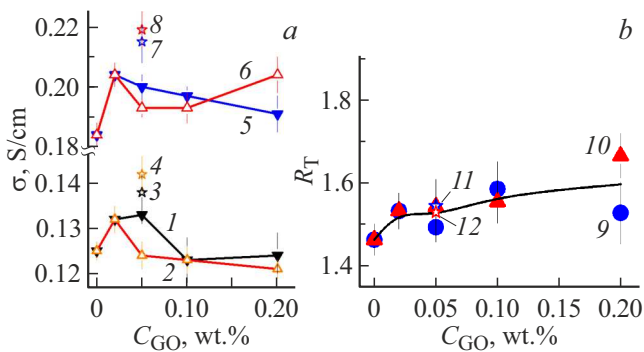
Дальнейшая модификация до 0.1 и 0.2 wt.% ведет к сильной сегрегации углеродной компоненты в фиб-



**Таблица 1.** Механические характеристики мембран, измеренные при относительной влажности воздуха (RH) около 50%

| Образец      | Состав, толщина, температура приготовления, направление растяжения             | RH, % | $E$ , МПа    | $\sigma_y$ , МПа | $\sigma_b$ , МПа | $\sigma_b$ , % |
|--------------|--|-------|--------------|------------------|------------------|----------------|
| Sh19         | Sh-19, 55–64 $\mu\text{m}$ , 70°C  | 48    | 252 $\pm$ 11 | 13.1 $\pm$ 0.4   | 18.4 $\pm$ 0.6   | 236 $\pm$ 12   |
| Sh19GO002    | Sh-19+0.02 wt.% ОГ, 65–74 $\mu\text{m}$ , 70°C                                 | 49    | 247 $\pm$ 6  | 12.5 $\pm$ 0.4   | 23.1 $\pm$ 1.1   | 298 $\pm$ 18   |
| Sh19GO005T60 | Sh-19+0.05 wt.% ОГ, 54 – 60 $\mu\text{m}$ , 60°C                               | 50    | 24 $\pm$ 12  | 12.6 $\pm$ 0.5   | 24.7 $\pm$ 0.8   | 317 $\pm$ 16   |
| Sh19GO005    | Sh-19+0.05 wt.% ОГ, 66 – 70 $\mu\text{m}$ , 70°C                               | 49    | 264 $\pm$ 9  | 13.3 $\pm$ 0.4   | 21.5 $\pm$ 0.9   | 276 $\pm$ 23   |
| Sh19GO01     | Sh-19+0.1 wt.% ОГ, 63 – 66 $\mu\text{m}$ , 70°C, параллельно фибриллам         | 52    | 239 $\pm$ 12 | 12.3 $\pm$ 0.5   | 17.5 $\pm$ 0.7   | 227 $\pm$ 15   |
|              | Sh-19+0.1 wt.% ОГ, 59 – 63 $\mu\text{m}$ , 70°C, перпендикулярно фибриллам     | 54    | 258 $\pm$ 9  | 12.7 $\pm$ 0.4   | 17.8 $\pm$ 0.9   | 254 $\pm$ 12   |
| Sh19GO02     | Sh-19+0.2 wt.% ОГ, 60 $\pm$ 63 $\mu\text{m}$ , 70°C, параллельно фибриллам     | 51    | 257 $\pm$ 14 | 13.5 $\pm$ 0.4   | 19.0 $\pm$ 0.9   | 208 $\pm$ 11   |
|              | Sh-19+0.2 wt.% ОГ, 63 $\pm$ 66 $\mu\text{m}$ , 70°C, перпендикулярно фибриллам | 53    | 274 $\pm$ 8  | 13.6 $\pm$ 0.1   | 18.7 $\pm$ 0.2   | 205 $\pm$ 12   |

Примечание:  $E$  — модуль упругости,  $\sigma_y$  — предел пластичности,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_b$  — прочность и предельная деформация до разрушения.



**Рис. 10.** Протонная проводимость мембран: *a* — измеренные значения проводимости ( $\sigma$ ) с максимальной степенью увлажнения в зависимости от концентрации ОГ ( $C_{GO}$ ) при температурах 22°C (1–4) и 50°C (5–8); *b* — отношение величин проводимости  $R_T = \sigma(C_{GO}, 50^\circ\text{C})/\sigma(C_{GO}, 22^\circ\text{C})$  при указанных температурах в зависимости от концентрации ОГ в композитах, кривая отвечает среднему по двум типам измерений (вдоль и поперек фибрилл). Данным 1, 5, 9 получены при измерениях вдоль, 2, 6, 10 — поперек фибрилл для основной серии образцов (70°C), точки 3, 7, 11 и 4, 8, 12 — аналогичные измерения на образце, полученном при 60°C.

риллы (рис. 1) и анизотропии механических свойств материала (рис. 9, *a, b*). При таких долях ОГ модуль упругости пленки ( $E_t$ ) при растяжении поперек фибрилл превосходит таковой ( $E_p$ ) для продольной деформации,  $(E_t - E_p)/E_p \approx 7.9$  и 6.6%, при разнице пределов пластичности  $(\sigma_{yt} - \sigma_{yp})/\sigma_{yp} \approx 3.3$  и 0.7% (табл. 1).

Критические параметры также показали анизотропию. В композитах (0.1 wt.% ОГ) прочность и предельная деформация до разрушения составили

$(\sigma_{bt} - \sigma_{bp})/\sigma_{bp} \approx 1.7\%$ ,  $(\varepsilon_{bt} - \varepsilon_{bp})/\varepsilon_{bp} \approx 11.9\%$ . Однако в образцах с удвоенным количеством ОГ оба параметра показали отрицательный эффект (–1.6, –1.4%, табл. 1).

Результаты тестов показали, что малая добавка ОГ (0.05 wt.%) существенно структурирует матрицу и за счет связывания с сополимером улучшает комплекс механических свойств мембран, повышая их модуль упругости, предел пластичности и прочность, расширяя диапазон деформаций до разрушения, а в большем количестве (0.1 wt.%) придает материалу анизотропию по указанным параметрам. Как показали дальнейшие эксперименты, ОГ в роли модификатора в меньшей степени влияет и на ионную проводимость мембран.

### 2.3. Проводимость композитов

Протонную проводимость мембран изучили при 22 и 50°C в зависимости от содержания ОГ (рис. 10, *a*, табл. 2). Предварительно мембраны обрабатывали 15% раствором азотной кислоты (30 min) и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Далее измеряли проводимость после кипячения образцов (1 h) при насыщении водой до влагосодержания мембран 33–39% (табл. 2). В пленках с ОГ концентрациями  $C_{GO} \geq 0.05$  wt.% наблюдали фибриллы, обогащенные углеродной компонентой, поэтому на таких образцах измерения проводили в направлениях вдоль и поперек фибрилл для оценки анизотропии проводимости.

Как видно из концентрационных зависимостей  $\sigma(C_{GO})$  (рис. 10, *a*), при обеих температурах происходил резкий рост проводимости (~ 10%) при введении в матрицу малых количеств ОГ (0.02–0.05 wt.%). В матрице с низкими концентрациями ОГ не нарушался механизм

**Таблица 2.** Протонная проводимость мембран ( $\sigma$ ) при максимальной степени увлажнения в зависимости от содержания ОГ ( $C_{GO}$ ), температуры ( $t$ ), содержания поглощенной воды ( $W$ ), направления измерений относительно ориентации фибрилл

| Образец      | $C_{GO}$ , wt.% | $W$ , wt.% | $\sigma$ , S/cm        |                        | Направление |
|--------------|-----------------|------------|------------------------|------------------------|-------------|
|              |                 |            | $t = 22^\circ\text{C}$ | $t = 50^\circ\text{C}$ |             |
| Sh19         | 0               | 34.9       | $0.125 \pm 0.002$      | $0.184 \pm 0.004$      | –           |
| Sh19GO002    | 0.02            | 32.3       | $0.132 \pm 0.003$      | $0.204 - 0.005$        | –           |
| Sh19GO005T60 | 0.05            | 32.8       | $0.138 \pm 0.004$      | $0.215 \pm 0.007$      | Вдоль       |
|              |                 |            | $0.142 \pm 0.004$      | $0.219 \pm 0.006$      | Поперек     |
| Sh19GO005    | 0.05            | 33.3       | $0.133 \pm 0.002$      | $0.200 \pm 0.004$      | Вдоль       |
|              |                 |            | $0.124 \pm 0.003$      | $0.193 \pm 0.004$      | Поперек     |
| Sh19GO01     | 0.10            | 32.5       | $0.123 \pm 0.005$      | $0.197 \pm 0.003$      | Вдоль       |
|              |                 |            | $0.123 \pm 0.003$      | $0.193 \pm 0.005$      | Поперек     |
| Sh19GO02     | 0.20            | 38.8       | $0.124 \pm 0.005$      | $0.191 \pm 0.006$      | Вдоль       |
|              |                 |            | $0.121 \pm 0.002$      | $0.204 \pm 0.006$      | Поперек     |

сегрегации фрагментов цепей с сульфокислотными группами. Они создавали ионные каналы проводимости, а листы ОГ с огромной удельной поверхностью эффективно связывали каналы в проводящую сеть. Схожие закономерности обнаружили в композитах перфторированных сополимеров с детонационными алмазами [32,33,57]. В данном случае даже небольшое обогащение модификатором до 0.1–0.2 wt.% вело к снижению эффекта из-за чрезмерного развития интерфейса ОГ-сополимер, что затрудняло формирование собственных ионных каналов матрицы. При умеренном содержании ОГ (0.05 wt.%) это отчасти компенсировалось вкладом интерфейса, но только в измерениях вдоль фибрилл. В поперечном направлении проводимость резко снижалась, и эффект анизотропии был сопоставим с пиковым приростом проводимости при доле ОГ 0.02 wt.% (рис. 10, *a*). В отличие от серии мембран, высушенных при  $70^\circ\text{C}$ , композит (0.05 wt.%), приготовленный при  $60^\circ\text{C}$ , проводит сильнее ввиду лучшего упорядочения матрицы с более однородным распределением ОГ, причем больший эффект для данного образца наблюдается в поперечном направлении (рис. 10, *a*).

Модификация сополимера вызывает усиление температурной зависимости проводимости согласно отношению  $R_T = \sigma(C_{GO}, 50^\circ\text{C})/\sigma(C_{GO}, 22^\circ\text{C})$ . Оно увеличивается по мере добавления ОГ, достигая прироста  $\Delta R_T/R_T(C_{GO} = 0) \sim 10\%$  для измерений в продольном и поперечном направлениях к ориентации фибрилл (рис. 10, *b*).

В сравнении с исходным сополимером в композитах (0.1–0.2 wt.%) наличие ОГ в матрице увеличивает энергию активации диффузии протонов  $E_A = \ln(R_T) \cdot k_B / (1/T_1 - 1/T_2)$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_1$  и  $T_2$  — абсолютные температуры в

измерениях при 22 и  $50^\circ\text{C}$ . В композитных мембранах энергия активации,  $E_{AC} \approx 0.14$  eV, выше на  $\sim 20\%$  значения  $E_{A0} \approx 0.11$  eV в исходном сополимере, которое сопоставимо с характеристиками аналогичных перфторированных мембран [1].

В ходе проведенного анализа данных по электрофизическим и прочностным свойствам мембран с добавлением малых количеств ОГ выяснилось, что те и другие свойства имеют общий характер изменений (рис. 9, *c*, 10, *a*). Такое сходство обусловлено тем, что связывание ОГ с полимером в вытянутые структуры типа фибрилл создает анизотропию проводимости и критических параметров (напряжения и деформации до разрушения), когда вдоль направления фибрилл проводимость и прочность материала становятся выше, чем в поперечном направлении. Первое определяется развитым интерфейсом ОГ-сополимер. Он является не только проводником протонов, но и служит для соединения ионных каналов матрицы. С другой стороны, слоистые структуры из компонентов упрочняют мембранный материал, повышают его деформационный ресурс, упругий модуль и предел пластичности (рис. 9), и тем самым армируют и стабилизируют мембраны. Полученные результаты продемонстрировали возможности ОГ как модификатора перфторированных сополимеров, способного при весьма низких концентрациях заметно улучшить функциональные свойства мембран в результате структурирования наполнителя с образованием гибридных слоистых структур с матричным сополимером.

## Заключение

Разработаны подходы и реализованы возможности получения протонопроводящих мембран типа Aquivion® с

углеродным модификатором (ОГ) путем осаждения жидких смесей компонентов на твердые подложки, что позволило изготовить и исследовать мембранные пленки, содержащие 0.02–0.2 wt.% ОГ, методами электронной микроскопии, механических испытаний и электрофизических измерений.

Установлено, что при испарении растворителя из формирующихся пленок происходит анизотропное структурирование ОГ путем связывания с полимером в фибриллы, упакованные в объеме мембраны с полимерными промежутками при наличии нематического порядка в ориентации фибрилл. Такие фибриллярные структуры придают мембранам локальную анизотропию механических и проводящих свойств, когда упругие модули и предел эластичности выше вдоль фибрилл и ниже в поперечном направлении.

Малые доли модификатора (0.02–0.05 wt.%) заметно поднимают критическое напряжение и деформационный ресурс мембранного материала. Вместе с этим усиливается проводимость мембран вдоль фибрилл за счет развитого проводящего интерфейса ОГ-сополимер, играющего также роль интегратора собственных ионных каналов сополимера в связную стабильную сеть для миграции протонов через мембраны.

Результаты представляют интерес для разработок новых мембранных материалов с модифицирующими углеродными структурами на базе графена и его производных для водородной энергетики, задач селективного разделения жидких и газообразных молекулярных смесей, эффективного улавливания нуклидов из водных растворов в ядерных технологиях.

## Благодарности

Авторы благодарят Л.И. Лисовскую и И.Н. Иванову за техническую помощь. Авторы благодарят Ресурсный центр Нанотехнологий СПбГУ за проведенные СЭМ-эксперименты.

## Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-23-00129).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K.R. Mugtasimova, A.P. Melnikov, E.A. Galitskaya, A.M. Kashin, Yu.A. Dobrovolskiy, G.M. Don, V.S. Likhomanov, A.V. Sivak, V.V. Sinitsyn. *Ionics*, **24**, 3897 (2018). DOI: 10.1007/s11581-018-2531-5
- [2] M. Vinothkannan, A.R. Kim, G.G. Kumar, D.J. Yoo. *RSC Adv.*, **8**, 7494 (2018). DOI: 10.1039/c7ra12768e
- [3] B. Barik, A. Kumar, Y. Namgung, L. Mathur, J.-Y. Park, S.-J. Song. *Int. J. Hydr. En.*, **48** (75), 29313 (2023). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.102
- [4] J. Ruhkopf, U. Plachetka, M. Moeller, O. Pasdag, I. Radev, V. Peinecke, M. Hepp, C. Wiktor, M.R. Lohe, X. Feng, B. Butz, M.C. Lemme. *ACS Appl. Eng. Mater.*, **1** (3), 947 (2023). DOI: 10.1021/acsaenm.2c00234
- [5] R.M.N. Javed, A.Al-Othman, M. Tawalbeh, A.G. Olabi. *Renew. Sustain. En. Rev.*, **168**, 112836 (2022). DOI: 10.1016/j.rser.2022.112836
- [6] D. Ion-Ebrasu, B.G. Pollet, A. Spinu-Zaulet, A. Soare, E. Carcadea, M. Varlam, S. Caprarescu. *Int. J. Hydr. En.*, **44** (21), 10190 (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.148
- [7] М.В. Гудков, Д.Ю. Столярова, К.А. Шиянова, В.П. Мельников. *Высокомолек. соед. Серия С*, **64** (1), 45 (2022). DOI: 10.31857/S2308114722010022
- [8] D.A. Gkika, V. Karmali, D.A. Lambropoulou, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas. *Membranes*, **13**, 127 (2023). DOI: 10.3390/membranes13020127
- [9] A. Kausar, I. Ahmad, T. Zhao, O. Aldaghri, M.H. Eisa. *Processes*, **11**, 927 (2023). DOI: 10.3390/pr11030927
- [10] E.O. Ezugbe, S. Rathilal. *Membranes*, **10**, 89 (2020). DOI: 10.3390/membranes10050089
- [11] C. Lavorato, E. Fontananova. *Microorganisms*, **11**, 310 (2023). DOI: 10.3390/microorganisms11020310
- [12] Y. Kan, J.V. Bondareva, E.S. Statnik, E.V. Koudan, E.V. Ippolitov, M.S. Podporin, P.A. Kovaleva, R.R. Kapaev, A.M. Gordeeva, J. Cvjetinovic, D.A. Gorin, S.A. Evlashin, A.I. Salimon, F.S. Senatov, A.M. Korsunsky. *Int. J. Mol. Sci.*, **24**, 6255 (2023). DOI: 10.3390/ijms24076255
- [13] A. Ali, M.I. Vohra, A. Nadeem, B.S. Al-Anzi, M. Iqbal, A.A. Memon, A.H. Jatoi, J. Akhtar, J. Yang, K.H. Thebo. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6** (8), 4747 (2024). DOI: 10.1021/acsapm.4c00285
- [14] F. Dorey, L.A. Furer, S. Zehnder, R. Furrer, R. Brönnimann, I. Shorubalko, T. Buerki-Thurnherr. *J. Mater. Chem. B*, **11** (42), 10097 (2023). DOI: 10.1039/D3TB01784B
- [15] А.К. Евсеев, С.В. Журавель, А.Ю. Алентьев, И.В. Горончаровская, С.С. Петриков. *Мембраны и мембранные технологии*, **9** (4), 235 (2019). DOI: 10.1134/S2218117219040023 [А.К. Евсеев, С.В. Журавель, А.Ю. Алентьев, И.В. Горончаровская, С.С. Петриков. *Membr. Membr. Technol.*, **1** (4), 201 (2019). DOI: 10.1134/S2517751619040024]
- [16] П.Л. Иванов, А.Ю. Алентьев, С.В. Чирков. *Мембранный полуволоконный оксигенатор крови* (Патент RU 2 750 524 C1, 2020)
- [17] E. Pasqualotto, E. Cretaio, M. Scaramuzza, A. De Toni, L. Franchin, A. Paccagnella, S. Bonaldo. *Biosensors*, **12** (12), 1079 (2022). DOI: 10.3390/bios12121079
- [18] В.В. Жмакин, С.Ю. Маркова, В.В. Тепляков, М.Г. Шалыгин. *Мембраны и мембранные технологии*, **13** (2), 128 (2023). DOI: 10.31857/S2218117223020086 [V.V. Zhmakin, S.Yu. Markova, V.V. Teplyakov, M.G. Shalygin. *Membr. Membr. Technol.*, **5** (2), 107 (2023). DOI: 10.1134/s2517751623020087]
- [19] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten. *J. Phys. Chem. C*, **119** (45), 25145 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04155
- [20] Y. Cheng, C.I. Moraru. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **162**, 16 (2018). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.11.016
- [21] R. Wilson, G. George, A.J. Jose. In: *New polymer nanocomposites for environmental remediation*, eds. C.M. Hussain, A.K. Mishra (Elsevier Inc., 2018), Ch. 18, p. 457. DOI: 10.1016/B978-0-12-811033-1.00018-4

- [22] S.F. Nitodas, M. Das, R. Shah. *Membranes*, **12**, 454 (2022). DOI: 10.3390/membranes12050454
- [23] Е.Н. Караулова, Е.И. Багрий. *Успехи химии*, **68** (11), 979 (1999). [E.N. Karaulova, E.I. Bagrii. *Rus. Chem. Rev.*, **68** (11), 889 (1999). DOI: 10.1070/RC1999v068n11ABEH000499]
- [24] Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. *Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок* (Спектр, М., 2013). 152 с. ISBN 978-5-4442-0050-6
- [25] A.E. Aleksenskii. In: *Detonation Nanodiamonds. Science and Applications*, eds. A.Y. Vul, O.A. Shenderova (Pan Stanford Publishing, Danvers, MA, USA, 2014), p. 37–72.
- [26] A. Aleksenskii, M. Bleuel, A. Bosak, A. Chumakova, A. Dideikin, M. Dubois, E. Korobkina, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev, V. Nesvizhevsky, A. Nezvanov, R. Schweins, A. Shvidchenko, A. Strelkov, K. Turlybekuly, A. Vul', K. Zhernenkov. *Nanomaterials*, **11** (8), 1945 (2021). DOI: 10.3390/nano11081945
- [27] O.V. Tomchuk, V. Ryukhtin, O. Ivankov, A.Ya. Vul', A.E. Aleksenskii, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, M.V. Avdeev. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **28** (4), 272 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1697686
- [28] A.B. Петров, К.Н. Семенов, И.В. Мурин. *ЖОХ*, **90** (5), 818 (2020). DOI: 10.31857/S0044460X2005025X [A.V. Petrov, K.N. Semenov, I.V. Murin. *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (5), 927 (2020). DOI: 10.1134/S1070363220050308]
- [29] И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. *ЖОХ*, **90** (10), 1601 (2020). DOI: 10.31857/S0044460X20100157 [I.I. Kulakova, G.V. Lisichkin. *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (10), 1921 (2020). DOI: 10.1134/S1070363220100151]
- [30] D. Chen, H. Feng, J. Li. *Chem. Rev.*, **112** (11), 6027 (2012). DOI: 10.1021/cr300115g
- [31] В.Н. Постнов, Н.А. Мельникова, Г.А. Шульмейстер, А.Г. Новиков, И.В. Мурин, А.Н. Жуков. *ЖОХ*, **87** (11), 1932 (2017). [V.N. Postnov, N.A. Melnikova, G.A. Shulmeister, A.G. Novikov, I.V. Murin, A.N. Zhukov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **87** (11), 2754 (2017). DOI: 10.1134/S1070363217110391]
- [32] V.T. Lebedev, Y.V. Kulvelis, A.V. Shvidchenko, O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, E.A. Marinenko, A.I. Kuklin, O.I. Ivankov. *Membranes*, **13**, 850 (2023). DOI: 10.3390/membranes13110850
- [33] V.T. Lebedev, Yu.V. Kulvelis, A.S. Odinokov, O.N. Primachenko, S.V. Kononova, E.M. Ivan'kova, V.A. Orlova, N.P. Yevlampieva, E.A. Marinenko, I.V. Gofman, A.V. Shvidchenko, G.S. Peters. *J. Membr. Sci. Lett.*, **4** (1), 100070 (2024). DOI: 10.1016/j.memlet.2024.100070
- [34] D.M. Sterescu, L. Bolhuis-Versteeg, N.F.A. van der Vegt, D. Stamatiadis, M. Wessling. *Macromol. Rapid Comm.*, **25** (19), 1674 (2004). DOI: 10.1002/marc.200400296
- [35] A.F. Yazid, H. Mukhtar, R. Nasir, D.F. Mohshim. *Membranes*, **12** (6), 589 (2022). DOI: 10.3390/membranes12060589
- [36] P. Kamedulski, M. Skorupska, P. Binkowski, W. Arendarska, A. Ilnicka, J.P. Lukaszewicz. *Sci. Rep.*, **11**, 22054 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-01154-0
- [37] S.K. Kandasamy. In: *Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology. Fundamentals and Applications* (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2022), Ch. 8, p. 155–172. DOI: 10.1016/B978-0-323-85457-3.00024-4
- [38] A.Ya. Vul, A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskiy, M.V. Baidakova. In: *Nanodiamond, RSC Nanoscience and Nanotechnology*, ed. O.A. Williams (RSC Publishing, Cardiff, 2014)
- [39] A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina. *Mendeleev Commun.*, **31** (4), 423 (2021). DOI: 10.1016/j.mencom.2021.07.001
- [40] A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, D.V. Golubenko. *Pure Appl. Chem.*, **92** (7), 1147 (2020). DOI: 10.1515/pac-2019-1208
- [41] Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee. *Prog. Polym. Sci.*, **39** (1), 164 (2014). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008
- [42] T. Li, J. Shen, G. Chen, S. Guo, G. Xie. *ACS Omega*, **5** (28), 17628 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c02110
- [43] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen. *Nat. Mater.*, **7**, 75 (2008). DOI: 10.1038/nmat2074
- [44] A. Eisenberg. *Macromolecules*, **3** (2), 147 (1970). DOI: 10.1021/ma60014a006
- [45] A. Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore. *Macromolecules*, **23** (18), 4098 (1990). DOI: 10.1021/ma00220a012
- [46] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai. *Macromolecules*, **15** (1), 136 (1982). DOI: 10.1021/ma00229a028
- [47] G. Gebel. *Macromolecules*, **33** (13), 4850 (2000). DOI: 10.1021/ma9912709
- [48] A.-L. Rollet, O. Diat, G. Gebel. *J. Phys. Chem. B.*, **106** (12), 3033 (2002). DOI: 10.1021/jp020245t
- [49] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat. *Macromolecules*, **37** (20), 7772 (2004). DOI: 10.1021/ma049683j
- [50] G. Gebel, O. Diat. *Fuel Cells*, **5** (2), 261 (2005). DOI: 10.1002/fuce.200400080
- [51] K.-D. Kreuer. *Chem. Mater.*, **26** (1), 361 (2014). DOI: 10.1021/cm402742u
- [52] K.-D. Kreuer, G. Portale. *Adv. Funct. Mater.*, **23** (43), 5390 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201300376
- [53] J.A. Elliott, D. Wu, S.J. Paddison, R.B. Moore. *Soft Matter*, **7**, 6820 (2011). DOI: 10.1039/C1SM00002K
- [54] W.S. Hummers, R.E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958). DOI: 10.1021/ja01539a017
- [55] М.К. Рабчинский, А.Д. Трофимук, А.В. Швидченко, М.В. Байдакова, С.И. Павлов, Д.А. Кириленко, Ю.В. Кульвелис, М.В. Гудков, К.А. Шиянова, В.С. Коваль, Г.С. Петерс, В.Т. Лебедев, В.П. Мельников, А.Т. Дидейкин, П.Н. Брунков. *ЖТФ*, **92** (12), 1853 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22 [M.K. Rabchinskii, A.D. Trofimuk, A.V. Shvidchenko, M.V. Baidakova, S.I. Pavlov, D.A. Kirilenko, Yu.V. Kulvelis, M.V. Gudkov, K.A. Shiyanova, V.S. Koval, G.S. Peters, V.T. Lebedev, V.P. Melnikov, A.T. Dideikin, P.N. Brunkov. *Tech. Phys.*, **67** (12), 1611 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.12.55197.208-22]
- [56] O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, E.A. Marinenko, Y.V. Kulvelis, V.G. Barabanov, S.V. Kononova. *J. Fluor. Chem.*, **244**, 109736 (2021). DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109736
- [57] O.N. Primachenko, Yu.V. Kulvelis, A.S. Odinokov, N.V. Glebova, A.O. Krasnova, L.A. Antokolskiy, A.A. Nechitailov, A.V. Shvidchenko, I.V. Gofman, E.A. Marinenko, N.P. Yevlampieva, V.T. Lebedev, A.I. Kuklin. *Membranes*, **12** (9), 827 (2022). DOI: 10.3390/membranes12090827
- [58] О.Н. Примаченко, А.С. Одинокоев, В.Г. Барабанов, В.П. Тюльманков, Е.А. Мариненко, И.В. Гофман, С.С. Иванчев. *ЖПХ*, **91** (1), 110 (2018). [O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, V.G. Barabanov, V.P. Tyul'mankov, E.A. Marinenko, I.V. Gofman, S.S. Ivanchev. *Russ. J. Appl. Chem.*, **91**, 101 (2018). DOI: 10.1134/S1070427218010160]