

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

С.В. Баданов, А.В. Урумов, Н.С. Шаглаева

Сергей Вячеславович Баданов (ORCID 0000-0003-2442-613X), Андрей Васильевич Урумов (ORCID 0000-0001-9967-9639)

Институт высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: badanov_sergei@mail.ru, aurum1995@ya.ru

Нина Савельевна Шаглаева (ORCID 0000-0001-7889-0574)*

Кафедра химической технологии им. Н.И. Ярополова, Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru*

Радикальной полимеризацией винилиденхлорида получен поливинилиденхлорид и осуществлено его сульфирование. При использовании в качестве сульфорирующего реагента концентрированной серной кислоты процесс сульфирования протекает в направлении дегидрохлорирования винилиденхлоридных звеньев, и в результате образуется нерастворимый продукт реакции черного цвета. Поэтому в качестве сульфорирующего реагента был выбран сульфит натрия. Найдены оптимальные условия реакции поливинилиденхлорида с сульфитом натрия, при этом максимальное содержание серы по данным элементного анализа в модифицированном поливинилиденхлориде составило 3,2%. В ИК спектре модифицированного поливинилиденхлорида сохраняются валентные колебания связи C-Cl в области 660 см^{-1} , но появляются полосы поглощения, характерные для сульфогруппы (1250 и 1130 см^{-1}) и дегидрохлорированных звеньев поливинилиденхлорида (1630 – 1670 см^{-1}). Это означает, что реакция поливинилиденхлорида с сульфитом натрия сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев. Температура начала разложения поливинилиденхлорида, содержащего сульфокислотные группы, согласно данным термогравиметрического анализа, составляет $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, что на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем для исходного полимера. Теоретическая полная ионообменная емкость модифицированного поливинилиденхлорида, рассчитанная по содержанию серы, согласуется с экспериментальными значениями, составляет $1,0\text{ мг-экв/г}$ и близка к аналогичному значению для мембраны Наффон. На основе поливинилиденхлорида, содержащего сульфокислотные группы, и поливинилового спирта получена мембрана и исследована зависимость протонной проводимости от температуры. При повышении температуры от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается монотонное увеличение протонной проводимости от $6,7\cdot 10^{-3}\text{ См/см}$ до $1,8\cdot 10^{-2}\text{ См/см}$ с энергией активации $17\pm 1\text{ Кдж/моль}$. Изучены механические свойства мембраны.

Ключевые слова: поливинилиденхлорид, сульфит натрия, обменная емкость, протонная проводимость

Для цитирования:

Баданов С.В., Урумов А.В., Шаглаева Н.С. Протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилиденхлорида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 85–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6734.

For citation:

Badanov S.V., Urumov A.V., Shaglaeva N.S. Proton-conducting membranes based on modified polyvinylidene chloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 85–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6734.

PROTON-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON MODIFIED POLYVINYLIDENE CHLORIDE

S.V. Badanov, A.V. Urumov, N.S. Shaglaeva

Sergey V. Badanov, Andrey V. Urumov

Institute of High Technologies, Irkutsk National Research Technical University, Lermontov st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: badanov_serger@mail.ru, aurum1995@ya.ru

Nina S. Shaglaeva*

Department of Chemical Technology named after N.I. Yaropolov, Irkutsk National Research Technical University, Lermontov st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru*

Polyvinylidene chloride was obtained by radical polymerization of vinylidene chloride and its sulfonation was carried out. When concentrated sulfuric acid is used as a sulfonating agent, the sulfonation process proceeds in the direction of dehydrochlorination of the vinylidene chloride units, and as a result, an insoluble black reaction product is formed. Therefore, sodium sulfite was chosen as the sulphurizing agent. The optimal conditions for the reaction of polyvinylidene chloride with sodium sulfite were found, while the maximum sulfur content in the modified polyvinylidene chloride, according to elemental analysis, was 3.2%. In the IR spectrum of the modified polyvinylidene chloride, the stretching vibrations of the C-Cl bond in the region of 660 cm^{-1} are preserved, but absorption bands appear characteristic of the sulfogroup (1250 and 1130 cm^{-1}) and dehydrochlorinated units of polyvinylidene chloride (1630 – 1670 cm^{-1}). This means that the reaction of polyvinylidene chloride with sodium sulfite is accompanied by dehydrochlorination of vinylidene chloride units. The temperature of the start of decomposition of polyvinylidene chloride containing sulfonic acid groups, according to thermogravimetric analysis, is $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ higher than for the original polymer. The theoretical total ion-exchange capacity of the modified polyvinylidene chloride, calculated from the sulfur content, is consistent with the experimental values and is 1.0 meq/g and is close to the similar value for the Nafion membrane. Based on polyvinylidene chloride containing sulfonic acid groups and polyvinyl alcohol, a membrane was obtained and the dependence of proton conductivity on temperature was studied. As the temperature rises from $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a monotonic increase in proton conductivity is observed from $6.7\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ to $1.8\cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ with an activation energy of $17\pm 1\text{ KJ/mol}$. The mechanical properties of the membrane have been studied.

Key words: polyvinylidene chloride, sodium sulfite, exchange capacity, proton conductivity

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденхлорид (ПВДХ) не имеет коммерческого применения из-за высокой температуры размягчения (185 – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), которая практически оказывается равной температуре разложения (200 – $220\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1–4]. Выделяющийся при нагревании ПВДХ хлористый водород катализирует дальнейший процесс дегидрохлорирования полимера. Поэтому винилиденхлорид (ВДХ) используется в основном для получения сополимеров, которые имеют более низкую температуру текучести и лучшую растворимость, чем гомополимер. Сополимеры ВДХ используются для формования химически стойких высокопрочных волокон, производства искусственной кожи, упаковки пищевых продуктов, пропитки бумаги и картона [5–12]. Сополимеры ВДХ и акрилонитрила входят в состав компо-

зиции твердых полимерных электролитов [13–16]. На основе сополимера ВДХ с акрилонитрилом, полиэтиленоксида, перхлората лития и пластификаторов (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, гамма-бутиролактон, диэтилкарбонат, диметилкарбонат и дибутилфталат) созданы твердые полимерные электролиты, обладающие достаточно высокой ионной проводимостью (до 10^{-4} См/см) [14]. Такие твердые полиэлектролиты имеют перспективы использования в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов и при конструировании металл-ионных аккумуляторов [17–22].

На настоящий момент наилучшие протонпроводящие свойства достигнуты для перфторированных сульфокислотных мембран типа Нафион (российский аналог МФ-4СК), которые представ-

ляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера (рис. 1).

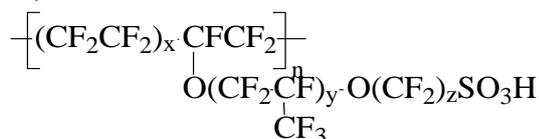


Рис. 1. Общая формула перфторированных мембран типа Нафион

Fig. 1. General formula of perfluorinated membranes of the Nafion type

Основными преимуществами мембран типа Нафион являются химическая и термическая стабильность, обусловленные перфторированной структурой, высокая протонная проводимость, достигаемая при высоком влагосодержании, и прочностные характеристики. Протонная проводимость Нафион обусловлена наличием гидрофильных каналов с группами $-\text{SO}_3^-$, по которым происходит транспорт подвижных протонов, для нормальной работы мембраны большое значение имеет ее гидратация и состояние воды в ней. Сухие мембраны – плохие протонные проводники, а слишком большое количество воды понижает механические показатели. Например, протонная проводимость мембраны Нафион-117 толщиной 178 мкм и обменной емкостью $\sim 0,91$ мг-экв/г составляет $\sim 10^{-1}-10^{-2}$ См/см [19]. Однако ряд недостатков, таких как неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком влагосодержании (проводимость уменьшается на 2-3 порядка при высушивании мембраны), а также высокая стоимость мембран ограничивают их практическое применение.

Можно предположить, что свойства протонпроводящих мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ) или ПВДХ могут быть сопоставимы со свойствами перфторированных сульфокислотных мембран, так как атомы хлора, находящиеся в той же подгруппе Периодической системы, что и атомы фтора, будут также существенным образом смещать электронную плотность от атомов углерода полимера, увеличивая силу кислоты SO_3 -групп и, следовательно, транспортные свойства. Разработаны и исследованы различные композиции на основе модифицированного ПВХ для повышения его эксплуатационных характеристик и расширения области применения ПВХ-материалов [23-25]. В работе [23] получены протонпроводящие мембраны с проводимостью от $8,3 \cdot 10^{-2}$ См/см до $9,3 \cdot 10^{-2}$ См/см на основе привитых сополимеров винилхлорида, полученных реакцией присоединения 4-стиролсульфокислоты к поливинилхлориду.

Известны протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида, полученного прямым сульфированием полимера серной или хлорсульфоновой кислотой, которые обладают протонной проводимостью от $2,0 \cdot 10^{-4}$ См/см до $5,9 \cdot 10^{-3}$ См/см в интервале температур 45-200 °С [24]. Получение полимерных электролитов путем замещения атомов хлора в ПВДХ на сульфокислотные группы и исследование их протонпроводящих свойств в литературе не описано. Очевидно, что атомы хлора в ПВДХ будут подвижны из-за присутствия двух электроотрицательных атомов хлора у одного атома углерода и поэтому ожидается высокая степень замещения атомов хлора в полимере на сульфокислотные группы, и как следствие, высокие транспортные свойства.

Цель настоящей работы – установление принципиальной возможности обмена атомов хлора в ПВДХ на сульфокислотные группы и получение материалов, перспективных в качестве ионпроводящих мембран для альтернативной энергетики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ВДХ – коммерческий продукт фирмы «Aldrich», использовали без дополнительной очистки. Очистку динитрила азобисизомасляной кислоты проводили перекристаллизацией из этанола. Поливиниловый спирт, сульфит натрия, NaOH марки «ч.д.а» использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон и гексан, которые очищали перегонкой. 0,1 н раствор соляной кислоты получен из стандарт-титра.

Вязкость растворов полимеров в N-метилпирролидоне определяли методом разбавления в капиллярном вискозиметре Убеллоде при 25 °С.

Молекулярная масса ПВДХ определена вискозиметрическим методом из зависимости характеристической вязкости полимера от молекулярной массы по формуле 1:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1)$$

Константы K ($1,31 \cdot 10^{-4}$) и α (0,69) для ПВДХ взяты из работы [26].

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе THERMO FINNIGAN (THERMO FINNIGAN, Италия).

ИК спектры сополимеров получены на спектрометре IFS-25 (BRUKER, Германия) в таблетках KBr и в вазелиновом масле.

Полимеризацию ВДХ проводили в условиях свободно-радикального инициирования под действием динитрила азобисизомасляной кислоты

при температуре 60 °С. Заполнение ампул осуществляли гравиметрическим способом: в ампулы загружали динитрил азобисизомаасляной кислоты (инициатор), и при охлаждении ампулы приливали рассчитанное количество винилиденхлорида. Далее ампулы замораживали в жидком азоте, продували аргоном и отпаивали. Время сополимеризации – 6 ч. Охлажденные ампулы вскрывали. Полученные сополимеры растворяли в диметилсульфоксиде и осаждали гексаном. После многократного переосаждения сополимеры отфильтровывали и высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Сульфирование ПВДХ серной кислотой осуществляли в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником, термометром и отводной трубкой для улавливания образующегося хлористого водорода. К раствору ПВДХ, полученного растворением 1 г полимера в 20 мл ДМСО, постепенно по каплям приливали 0,82 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/мл. Реакцию проводили при комнатной температуре. Реакционную смесь выдерживали 6 ч при перемешивании. Выпавший черный осадок сульфированного полимера отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме при 40 °С до постоянной массы. Выход продукта реакции составил 0,8 г или 80%.

Сульфирование ПВДХ сульфитом натрия осуществляли в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и термометром. К 1 г (0,0064 моль) ПВДХ, растворенного в 5 мл ДМСО, прилили раствор Na₂SO₃, полученного растворением 0,84 г соли (0,0064 моль) в 0,8 мл воды. К полученной реакционной смеси добавили 0,128 г (0,0032 моль) NaOH. Реакцию проводили при температуре 60 °С. Реакционную смесь выдерживали 6 ч в токе аргона при перемешивании. Выпавший гель сульфированного полимера отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили в вакууме при 40 °С до постоянной массы. Выход продукта реакции составил 72%.

Полученный гелеобразный продукт реакции смешивали с 10%-ным водным раствором поливинилового спирта, и методом полива на лавсановую подложку с последующим испарением растворителя получили ровную, однородную, эластичную мембрану темно-коричневого цвета средней толщины 110 мкм, которую выдерживали в водном растворе соляной кислоты. После промывания и высушивания мембраны до постоянной массы на воздухе проводили определение протонной проводимости.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы «NETZSCH STA 449F1».

Скорость нагрева на воздухе – 5 град/мин, максимальная температура 550 °С, чувствительность ДТА – 1/5 – 10.

Ионообменную емкость мембраны определяли методом обратного титрования, для чего образцы мембран предварительно выдерживали в водном растворе NaOH (концентрация 0,05 моль/л) в течение 24 ч, затем проводили титрование 0,05 моль/л HCl. Точку эквивалентности определяли с помощью индикатора – фенолфталеина

Определение протонной проводимости осуществляли с помощью импедансметра Z-3000 (ООО «Элинс», Россия) в интервале температур 30-80 °С в симметричных ячейках С/мембрана/С. Измерительная ячейка помещалась в гидростат с насыщенным раствором хлорида натрия, относительная влажность составляла 75%. Измерения проводили в частотном диапазоне 500 кГц-5 кГц.

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине AGS-X (Shimadzu, Япония). Для испытания готовили образцы в форме прямоугольника размерами 25×60 мм. Образцы испытывали в сухом состоянии, перед испытанием кондиционировали 24 ч при температуре 25 °С. Испытания проводили при скорости раздвижения зажимов 1 мм/мин. Непрерывное измерение нагрузки и удлинения образцов осуществлялось в автоматическом режиме. Модуль упругости и максимальное удлинение определяли с помощью программного обеспечения, поставляемого с прибором. Прочность при разрыве (σ_r , МПа) вычисляли по формуле 2:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (2)$$

где F_r – растягивающая нагрузка в момент разрыва, Н; A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм² (определяется по средним значениям толщины и ширины).

Относительное удлинение при разрыве (E , %) вычисляли по формуле 3:

$$E = \frac{\Delta l_{or}}{l_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где l_0 – начальная расчетная длина образца, мм; Δl_{or} – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальной полимеризацией ВДХ получен гомополимер ПВДХ, который представляет собой плотный порошок, растворимый в полярных органических растворителях. Характеристическая вязкость полимера, определенная в N-метилпирродоне при температуре 25 °С, равна 0,553 дл/г.

Значение молекулярной массы ПВДХ, рассчитанное по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, равно 66988.

В ИК спектре гомополимера присутствуют полосы поглощения CH_2 -группы (2990, 2948, 1407 cm^{-1}), валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ связи (1070 и 1046 cm^{-1}) и связи $\text{C}-\text{Cl}$ (603, 657 cm^{-1}). Отсутствие полос поглощения в области 1645-1640 cm^{-1} , свидетельствует о протекании реакции полимеризации по винильной группе исходного мономера.

При добавлении к ПВДХ серной кислоты в течение первых минут происходит интенсивное выделение хлористого водорода, который ускоряет реакцию дегидрохлорирования винилиденхлоридных звеньев полимера и подавляет процесс обмена атомов хлора на сульфокислотные группы, и в результате образуется нерастворимый продукт черного цвета. Поэтому в качестве сульфированного реагента был выбран сульфит натрия. Предварительными опытами было найдено оптимальное соотношение ПВДХ : Na_2SO_3 , равное 1 : 1, при этом мольное соотношение полимер : NaOH должно составлять 1 : 0,5. Установлено, что повышение температуры реакции и концентрации щелочи в смеси сдвигает процесс сульфирования в сторону реакции дегидрохлорирования винилиденхлоридных звеньев полимера.

Полученный модифицированный ПВДХ представляет собой порошок желтоватого цвета, растворимый в диполярных растворителях.

Температура начала его разложения, согласно данным термогравиметрического анализа, составляет 250 °С, что на 30 °С выше, чем для исходного ПВДХ.

В ИК спектре модифицированного ПВДХ сохраняются валентные колебания связи $\text{C}-\text{Cl}$ в области 660 cm^{-1} , но наблюдаются полосы поглощения при 1250 и 1130 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфогруппы, полосы поглощения в области 1630-1670 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям двойных связей, образующихся в результате дегидрохлорирования винилиденхлоридных звеньев. Это означает, что реакция ПВДХ с сульфитом натрия сопровождается дегидрохлорированием винилиденхлоридных звеньев.

Содержание серы по данным элементного анализа в образце модифицированного ПВДХ составляло 3,2%. Теоретическая полная ионообменная емкость модифицированного ПВДХ, рассчитанная по содержанию серы, согласуется с экспериментальными значениями и составляет 1,0 мг-экв/г. Ионообменная емкость для мембраны типа

Нафлон равна 0,95 мг-экв/г [21]. Следовательно, характеристики модифицированного ПВДХ и зарубежных мембран достаточно близки.

На основе модифицированного ПВДХ и поливинилового спирта (ПВС) составлена композиция для получения мембраны. Выбор ПВС обусловлен несколькими причинами. Во-первых, ПВС обладает низкой газопроницаемостью и способностью к образованию эластичных пленок, что повышает качество исследуемой мембраны. Во-вторых, предполагалось взаимодействие между гидроксильными группами ПВС и сульфогруппами модифицированного ПВДХ.

Оптимальное соотношение модифицированного ПВДХ и ПВС составило 1 : 0,5 соответственно. Установлено, что понижение количества ПВС в смеси приводит к ухудшению качества мембраны, а повышение концентрации ПВС сопровождается выпадением ПВДХ в осадок. При добавлении 10-% ного водного раствора ПВС к раствору модифицированного ПВДХ в ДМСО образуется гомогенный раствор, который не расслаивается при длительном хранении.

На основе полученной композиции сформирована мембрана, которая выдерживалась в течение 48 ч в растворе соляной кислоты для перевода группы $-\text{SO}_3\text{Na}$ в $-\text{SO}_3\text{H}$. После многократной промывки мембраны дистиллированной водой и высушивания на воздухе до постоянной массы, изучена зависимость протонной проводимости от температуры (рис. 2).

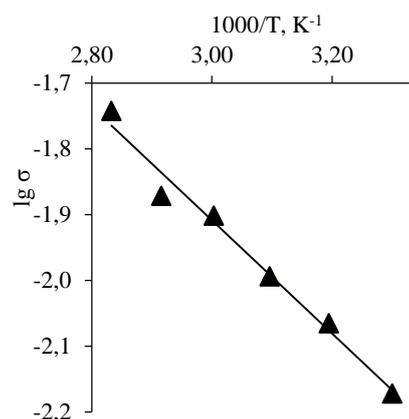


Рис. 2. Зависимость протонной проводимости мембраны от температуры

Fig. 2. Dependence of the proton conductivity of the membrane on temperature

При повышении температуры от 30 °С до 80 °С наблюдается монотонное увеличение протонной проводимости от $6,7 \cdot 10^{-3}$ См/см до $1,8 \cdot 10^{-2}$ См/см с энергией активации $16,5 \pm 0,2$ Кдж/моль.

Прочность при разрыве мембран составила 14,70 Мпа, при этом относительное ее удлинение – 140%.

ВЫВОДЫ

Предложен новый путь создания протон-проводящих мембран на основе ПВХ путем замещения атомов хлора в полимере на сульфокислотные группы. Протонная проводимость мембраны увеличивается от $6,7 \cdot 10^{-3}$ См/см до $1,8 \cdot 10^{-2}$ при повышении температуры от 30 °С до 80 °С. Энергия активации протонного переноса составляет $16,5 \pm \pm 0,2$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wessling R.A., Gibbs D.S., Obi B.E., Beyer D.E., Delassus P.T., Howell B.A.** Vinylidene Chloride Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: John Wiley and Sons. 2002. V. 4. P. 458-510. DOI: 10.1002/0471440264.pst391.
2. **Howell B.A.** Kinetics of the thermal dehydrochlorination of vinylidene chloride barrier polymers. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 83. P. 53-55. DOI: 10.1007/s10973-005-7051-7.
3. **Velasquez E., Pembouong G., Rieger J., Stoffelbach F., Boyron O., Charleux B., D'Agosto F., Lansalot M., Dufils P.-E., Vinas J.** Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers. *Macromolecules.* 2013. V. 46. N 3. P. 664-673. DOI: 10.1021/ma302339x.
4. **Yoshioka T., Kameda T., Imai S., Noritsune M., Okuwaki A.** Dechlorination of poly(vinylidene chloride) in NaOH/ethylene glycol as a function of NaOH concentration, temperature, and solvent. *Polym. Degrad. Stabil.* 2008. V. 93. N 10. P. 1979-1984. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.008.
5. **Ayat M., Belbachir M., Rahmouni A.** Synthesis of block copolymers consists on vinylidene chloride and α -Methylstyrene by cationic polymerization using an acid exchanged motmorillonite clay as heterogeneous catalyst (Algerian MMT). *J. Molec. Struct.* 2017. V. 1139. P. 381-389. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.056.
6. **Zhao F., Yin Y., Zhang D., Ning P., Fu M., Yao D., Peng X.** Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2017. V. 22. N 4. P. 338-347. DOI: 10.1080/1023666X.2017.1295596.
7. **Howell B., Ahmed Z., Ahmed S.I.** Thermal degradation of vinylidene chloride/butyl acrylate copolymers. *Thermochim. Acta.* 2000. V. 357. N 1. P. 103-111. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00377-4.
8. **Garnier J., Dufils P.-E., Vinas J., Vanderveken Y., van Herk A., Lacroix-Desmazes P.** Synthesis of poly(vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability. *Polym. Degrad. Stabil.* 2012. V. 97. N 2. P. 170-177. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019.
9. **Fu C., Zhang T.-X., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y.** Double-layer coating films prepared from water-borne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 12. P. 4534-4543. DOI: 10.1021/ie403396e.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ ACKNOWLEDGMENT

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00342).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was financially supported by the Basic Research Russian Foundation (grant No. 19-08-00342).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **Wessling R.A., Gibbs D.S., Obi B.E., Beyer D.E., Delassus P.T., Howell B.A.** Vinylidene Chloride Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: John Wiley and Sons. 2002. V. 4. P. 458-510. DOI: 10.1002/0471440264.pst391.
2. **Howell B.A.** Kinetics of the thermal dehydrochlorination of vinylidene chloride barrier polymers. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 83. P. 53-55. DOI: 10.1007/s10973-005-7051-7.
3. **Velasquez E., Pembouong G., Rieger J., Stoffelbach F., Boyron O., Charleux B., D'Agosto F., Lansalot M., Dufils P.-E., Vinas J.** Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers. *Macromolecules.* 2013. V. 46. N 3. P. 664-673. DOI: 10.1021/ma302339x.
4. **Yoshioka T., Kameda T., Imai S., Noritsune M., Okuwaki A.** Dechlorination of poly(vinylidene chloride) in NaOH/ethylene glycol as a function of NaOH concentration, temperature, and solvent. *Polym. Degrad. Stabil.* 2008. V. 93. N 10. P. 1979-1984. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.008.
5. **Ayat M., Belbachir M., Rahmouni A.** Synthesis of block copolymers consists on vinylidene chloride and α -Methylstyrene by cationic polymerization using an acid exchanged motmorillonite clay as heterogeneous catalyst (Algerian MMT). *J. Molec. Struct.* 2017. V. 1139. P. 381-389. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.056.
6. **Zhao F., Yin Y., Zhang D., Ning P., Fu M., Yao D., Peng X.** Preparation and characterization of novel thermal-stable vinylidene chloride-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2017. V. 22. N 4. P. 338-347. DOI: 10.1080/1023666X.2017.1295596.
7. **Howell B., Ahmed Z., Ahmed S.I.** Thermal degradation of vinylidene chloride/butyl acrylate copolymers. *Thermochim. Acta.* 2000. V. 357. N 1. P. 103-111. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00377-4.
8. **Garnier J., Dufils P.-E., Vinas J., Vanderveken Y., van Herk A., Lacroix-Desmazes P.** Synthesis of poly(vinylidene chloride)-based composite latexes by emulsion polymerization from epoxy functional seeds for improved thermal stability. *Polym. Degrad. Stabil.* 2012. V. 97. N 2. P. 170-177. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.019.
9. **Fu C., Zhang T.-X., Cheng F., Cui W.-Z., Chen Y.** Double-layer coating films prepared from water-borne latexes of acrylate-vinylidene chloride copolymers: Investigating their heavy-duty anticorrosive properties. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 12. P. 4534-4543. DOI: 10.1021/ie403396e.

10. **Rixens B., Severac R., Boutevin B., Lacroix-Desmazes P.** Synthesis of phosphonated copolymers with tailored architecture by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). *J. Polym. Sci., Pt. A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 13-24. DOI: 10.1002/pola.20990.
11. **Boucher E.A., Cooper R.N., Everett D.H.** Preparation and structure of Saran-carbon fibres. *Carbon.* 1970. V. 8. N 5. P. 597-600. DOI: 10.1016/0008-6223(70)90053-9.
12. **Sakai H., Kodani T., Takayama A., Nomura M.** Film-Formation Property of Vinylidene Chloride-Methyl Methacrylate Copolymer Latex. II. Effect of Latex Storage Temperature. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 948-953. DOI: 10.1002/polb.10144.
13. **Kim C., Lee G., Liou K., Ryu K.S., Chang S.H.** Polymer electrolytes prepared by polymerizing mixtures of polymerizable PEO-oligomers, copolymer of PVDC and poly(acrylonitrile), and lithium triflate. *Solid State Ionics.* 1999. V. 123. N 1-4. P. 251-257. DOI: org/10.1016/S0167-2738(99)00119-8.
14. **Subbu C., Rajendran S., Kesavan K., Premila R.** The physical and electrochemical properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticizers. *Ionics.* 2016. V. 22. N 2. P. 229-240. DOI: 10.1007/s11581-015-1535-7.
15. **Shanthi M., Mathew C.M., Ulaganathan M.U., Rajendran S.** FT-IR and DSC studies of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile) complexed with LiBF₄. *Spectrochim. Acta: Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2013. V. 109. P. 105-109. DOI: 10.1016/j.saa.2013.02.012.
16. **Mathew C.M., Kesavan K., Rajendran S.** Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes. *Polym. Internat.* 2014. V. 64. N 6. P. 750-757. DOI: 10.1002/pi.4846.
17. **Стенина И.А., Ярославцев А.Б.** Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты. *Неорг. материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 241-251. DOI: 10.7868/S0002337X17030101.
18. **Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А.** Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. *Усп. химии.* 2012. Т. 81. № 3. С. 191-220. DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290.
19. **Иванчев С.С., Мякин С.В.** Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. *Усп. химии.* 2010. Т. 79. № 2. С. 117-134. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070.
20. **Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Scundin A.M., Yaroslavtsev A.B.** Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents. *Solid State Ionics.* 2018. V. 324. P. 28-32. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.06.002.
21. **Ярославцев А.Б.** Перфторированные ионообменные мембраны. *Высокомолек. соед.* 2013. Т. 55. № 11. С. 1367-1392. DOI: 10.7868/S0507547513110068.
22. **Anantaraman A.V., Gardner C.L.** Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion. *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 414. P. 115-120. DOI: 10.1016/0022-0728(96)04690-6.
10. **Rixens B., Severac R., Boutevin B., Lacroix-Desmazes P.** Synthesis of phosphonated copolymers with tailored architecture by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). *J. Polym. Sci., Pt. A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 13-24. DOI: 10.1002/pola.20990.
11. **Boucher E.A., Cooper R.N., Everett D.H.** Preparation and structure of Saran-carbon fibres. *Carbon.* 1970. V. 8. N 5. P. 597-600. DOI: 10.1016/0008-6223(70)90053-9.
12. **Sakai H., Kodani T., Takayama A., Nomura M.** Film-Formation Property of Vinylidene Chloride-Methyl Methacrylate Copolymer Latex. II. Effect of Latex Storage Temperature. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 948-953. DOI: 10.1002/polb.10144.
13. **Kim C., Lee G., Liou K., Ryu K.S., Chang S.H.** Polymer electrolytes prepared by polymerizing mixtures of polymerizable PEO-oligomers, copolymer of PVDC and poly(acrylonitrile), and lithium triflate. *Solid State Ionics.* 1999. V. 123. N 1-4. P. 251-257. DOI: org/10.1016/S0167-2738(99)00119-8.
14. **Subbu C., Rajendran S., Kesavan K., Premila R.** The physical and electrochemical properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)-based polymer electrolytes prepared with different plasticizers. *Ionics.* 2016. V. 22. N 2. P. 229-240. DOI: 10.1007/s11581-015-1535-7.
15. **Shanthi M., Mathew C.M., Ulaganathan M.U., Rajendran S.** FT-IR and DSC studies of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile) complexed with LiBF₄. *Spectrochim. Acta: Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2013. V. 109. P. 105-109. DOI: 10.1016/j.saa.2013.02.012.
16. **Mathew C.M., Kesavan K., Rajendran S.** Dielectric and thermal response of poly[(vinylidene chloride)-co-acrylonitrile]/poly(methyl methacrylate) blend membranes. *Polym. Internat.* 2014. V. 64. N 6. P. 750-757. DOI: 10.1002/pi.4846.
17. **Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.** Low- and intermediate-temperature proton-conducting electrolytes. *Inorg. Materials.* 2017. V. 53. N 3. P. 253-262. DOI: 10.7868/S0002337X17030101.
18. **Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Y.A., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A., Shaglaeva N.S.** Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. *Usp. Khim.* 2012. V. 81. N 3. P. 191-220 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290.
19. **Ivanchev S.S., Myakin S.V.** Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties. *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. N 2. P. 101-117. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070.
20. **Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Scundin A.M., Yaroslavtsev A.B.** Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents. *Solid State Ionics.* 2018. V. 324. P. 28-32. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.06.002.
21. **Yaroslavtsev A.B.** Perfluorinated ion-exchange membranes. *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. V. 55. N 11. P. 674-698. DOI: 10.7868/S0507547513110068.
22. **Anantaraman A.V., Gardner C.L.** Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion. *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 414. P. 115-120. DOI: 10.1016/0022-0728(96)04690-6.

23. Соловьева О.Ю., Ветошкин А.Б., Гудков С.В., Никитина Е.Л. Модификация композиций на основе поливинилхлорида и бутадиен-стирольного каучука соединениями с изоцианатными группами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 51-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6576.
24. Choi J.K., Kim Y.W., Koh J.H., Kim J.H. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes. *Polym. Adv. Technol.* 2008. V. 19. P. 915-921. DOI: 10.1002/pat.1060.
25. Шаглаева Н.С., Султангареев Р.Г., Орхокова Е.А., Прозорова Г.Ф., Дмитриева Г.В., Дамбинова А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида. *Мембраны и мембран. технол.* 2011. № 3. С. 213-219. DOI: 10.1134/S0965544111080093.
26. Matsuo K., Stockmayer W.H. Solution viscosities and unperturbed dimensions of poly(vinylidene chloride). *Macromolecules*. 1975. V. 8. N 5. P. 660-663. DOI: 10.1021/ma60047a017.
23. Solovyeva O.Yu., Vetoshkin A.B., Gudkov S.V., Nikitina E.L. Modification of compositions based on polyvinyl chloride and styrene butadiene rubber with compounds with isocyanate groups. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 51-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6576.
24. Choi J.K., Kim Y.W., Koh J.H., Kim J.H. Proton conducting membranes based on poly(vinyl chloride) graft copolymer electrolytes. *Polym. Adv. Technol.* 2008. V. 19. P. 915-921. DOI: 10.1002/pat.1060.
25. Shaglaeva N.S., Sultangarrev R.G., Orkhokova E.A., Prozorova G.F., Dmitrieva G.V., Dambinova A.S., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Proton-conducting membranes based on modified poly(vinyl chloride). *Pertol. Chem.* 2011. V. 51. N 8. P. 620-625. DOI: 10.1134/S0965544111080093.
26. Matsuo K., Stockmayer W.H. Solution viscosities and unperturbed dimensions of poly(vinylidene chloride). *Macromolecules*. 1975. V. 8. N 5. P. 660-663. DOI: 10.1021/ma60047a017.

Поступила в редакцию 26.09.2022
Принята к опубликованию 10.11.2022

Received 26.09.2022
Accepted 10.11.2022