

Современные научные исследования и разработки

ISSN 2415-8402

10(27)-2018

Научный центр «ОЛИМП»

ЭЛЕКТРОННОЕ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

«Современные научные исследования и разработки»

ISSN 2415-8402

**Главный редактор: Власкин Андрей Петрович - доктор исторических наук, профессор
(г. Москва)**

Редакционная коллегия:

- 1) **Ларионов М. В.** – доктор биологических наук, профессор Балашовский институт (Филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского».
- 2) **Хэкало С.П.** – доктор физико-математических наук, доцент, проректор по научной работе, профессор кафедры математики ГОУ ВО МО «Государственный социально-гуманитарный университет».
- 3) **Макашина О.В.** – доктор экономических наук, профессор Департамента общественных финансов ФГБОУ ВО «Финансовый университет при правительстве РФ».
- 4) **Вараксин В.Н.** – кандидат педагогических наук, профессор РАЕ, доцент Таганрогского института имени А.П. Чехова (филиал) Ростовского государственного экономического университета "РИНХ".
- 5) **Сирик М. С.** – кандидат юридических наук, доцент, заведующий кафедрой уголовного права, процесса и криминалистики филиал ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» в г. Тихорецке.
- 6) **Никулина Т.В.** – кандидат педагогических наук, директор центра заочного и электронного обучения Института педагогики и психологии детства, доцент кафедры теории и методики воспитания культуры творчества ФГБОУ ВО «Уральский педагогический университет».
- 7) **Воробьева Е.С.** – кандидат экономических наук, доцент, заведующий кафедрой бухгалтерского учета, анализа и финансов ФГБОУ ВО «Смоленская ГСХА».
- 8) **Егурнова А.А.** – кандидат педагогических наук, доцент кафедры иностранных языков №1 РЭУ имени Г.В. Плеханова, г. Москва
- 9) **Гаврилов В.В.** – кандидат педагогических наук, доцент кафедры филологического образования и журналистики БУ ВО «Сургутский государственный педагогический университет».
- 10) **Востриков В.А.** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой теории и методики спортивных дисциплин, адаптивной физической культуры и медико-биологических основ физического воспитания института физической культуры и спорта ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный педагогический университет».
- 11) **Закирова Н.Н.** – кандидат филологических наук, доцент, профессор кафедры русского языка и литературы ФГБОУ ВО «Глазовский государственный педагогический институт В.Г.Короленко».
- 12) **Бударин Е.Л.** – кандидат архитектуры, доцент кафедры строительства, доцент кафедры дизайна Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».
- 13) **Осипов Г.С.** – доктор технических наук, заведующий кафедрой информатики ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет».
- 14) **Губанова Е.В.** – кандидат экономических наук, доцент Калужского филиала ФГБОУ ВО «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации» (Калужский филиал Финуниверситета)

Учредитель: Научный центр «Олимп»

125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 17 к.2., тел 8 (964) 574-29-46

Выпуск № 10 (27) (октябрь, 2018). Сайт: <http://olimpiks.ru/>

УДК 001

ББК 1+60+20

Верстка: Шишкова А. В. | Редактор/корректор: Савченко Е.С.

Редакция журнала «Современные научные исследования и разработки»: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 17 к.2., тел 8 (964) 574-29-46, www.olimpiks.ru, conf@olimpiks.ruИздатель Научный центр "Олимп": 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 17 к.2., тел 8 (964) 574-29-46, www.olimpiks.ru, conf@olimpiks.ru

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются.

За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Материалы публикуются в авторской редакции.

Информация об опубликованных статьях предоставляется в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и размещена на платформе научной электронной библиотеки (eLIBRARY.ru). Договор № 227-04/2016 от 19.04.2016г.

относятся минеральные ресурсы, а также земельные ресурсы, ограниченные размерами площади земной поверхности. Возобновимые ресурсы либо способны к самовоспроизведению (биологические), либо непрерывно поступают к Земле извне (солнечная энергия), либо, находясь в непрерывном круговороте, могут использоваться повторно (вода). Разумеется, возобновимые ресурсы, как и невозобновимые, не бесконечны, но их возобновляемая часть может постоянно использоваться.

Одним словом, сегодня использование ВИЭ стало важным и обязательным направлением развития энергетики будущего. Казахстан в этом плане обладает всеми необходимыми ресурсами. Учитывая дефицит электроэнергии в стране, особенно в южных регионах, особое значение имеет более широкое применение альтернативных источников. Неэффективность централизации энергоснабжения в условиях огромной территории Казахстана, занимающей 2,7 млн. кв. км, с низкой плотностью населения (5,5 чел. / кв. км) приводит к существенным потерям энергии при ее транспортировке. Поэтому использование ВИЭ позволит снизить затраты на электроснабжение отдаленных населенных пунктов, существенно сэкономить на строительстве новых линий электропередачи.

Роль ВИЭ во власти будущего будет определяться возможностями развития новых

технологий, материалов и конструкций для создания конкурентоспособных электростанций. Сегодня стоимость ВИЭ остается высокой, однако при последовательном развитии и сокращении затрат альтернативная энергетика займет свое место в мировом энергетическом балансе.

Список литературы:

1. Ветровая энергия: Учебное пособие для школ. Пер. с английского, перераб. и допол. Под редакцией А. Агеева – Волгоград: Книга, Международный Центр просвещен. “Вайленд – Волгоград”, 2000.
2. Володин В.В. Энергия, век двадцать первый. – М.: Детская литература, 2001.
3. Геотермальная энергия: Учебное пособие для школ. Пер. с английского, перераб. и допол. Под редакцией А. Агеева – Волгоград: Книга, Международный Центр просвещен. “Вайленд – Волгоград”, 2000.
4. Гидроэнергия: Учебное пособие для школ. Пер. с английского, перераб. и допол. Под редакцией А. Агеева – Волгоград: Книга, Международный Центр просвещен. “Вайленд – Волгоград”, 2000.
5. Поисковая система интернет: yandex.ru, google.ru, nigma.ru, mail.ru.
<http://www.energy-bio.ru>
<http://www.bankreferatov.ru>

© Тлеубаева Т.Е., 2018

УДК 544.169: 546.287

ТРОФИМЧУК Е.С., НИКОНОВА Н.И., МОСКВИНА М.А., ВОЛЫНСКИЙ А.Л.,
 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
 г. Москва

Протонпроводящие материалы на основе нанопористых пленок полиэтилена

TROFIMCHUK E.S., NIKONOROVA N.I., MOSKVINA M.A., VOLYNSKII A.L.,
 Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow

Proton-conducting materials based on nanoporous polyethylene films

Аннотация: Описан метод получения протонпроводящих полимерных композиций на основе пленок полиэтилена высокой плотности. Сквозные каналы проводимости создавали по механизму делокализованного крейзинга, которые заполняли электролитами различной природы: ортофосфорная кислота, гетерополикислоты, органические кислоты и т.п. Установлено, что перколяционный порог проводимости достигается при пористости более 15 об.%. Удельная проводимость полученных композитов составила 10^{-5} - 10^{-4} См/см при комнатной температуре. Введение кремнезема в полимерную матрицу позволяет гидрофилизовать поверхность пористой структуры и способствует лучшему удерживанию протонного проводника в ее объеме.

Annotation: *An approach of the preparation of proton-conducting polymer compositions based on high density polyethylene films was described. The conduction channels were created by the mechanism of delocalized crazing, and they were filled with electrolytes of various nature: orthophosphoric acid, heteropolyacids, organic acids, etc. It was established that the percolation threshold of conductivity was achieved at a porosity of more than 15 vol%. The specific conductivity of the obtained composites was 10^{-5} – 10^{-4} S/cm at room temperature. Loading the polymer matrices with silica allowed to hydrophilize the surface of pores and contributes to a better retention of the proton conductor in its volume.*

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, крейзинг, кремнезем, ортофосфорная кислота, протонная проводимость

Keywords: *polymer nanocomposites, crazing, silica, phosphoric acid, proton conductivity*

Развитие альтернативной энергетики вызывает резкий спрос на новые полимерные материалы с высокой протонной проводимостью, используемые в топливных элементах различных типов [1]. В этой области исследований ведутся разработки по двум основным направлениям – синтез новых полимеров, обладающих протонной проводимостью, и введение в непроводящую полимерную матрицу протонпроводящего компонента.

По первому направлению основные достижения связаны с использованием сульфотрированных полимеров таких марок, как Nafion, Flemion, Dowmembrane и др. [2]. Для улучшения свойств мембран типа Nafion их допируют наночастицами платины [3], диоксида кремния [4] и слоистыми силикатами [5]. Для повышения термической стабильности мембраны предлагается использовать различные ароматические полимеры типа полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полифениленоксидов и полифениленов, содержащие сульфо- и фосфорнокислые группы [6].

Второе направление в области протонпроводящих полимерных мембран, связанное с введением проводящего вещества в непроводящую полимерную матрицу, представляется перспективным, так как оно позволяет сочетать в широких пределах свойства полимерной матрицы и проводящего компонента. В качестве полимерной матрицы используют термически стойкие ароматические полимеры типа полибензимидазола, полифениленоксида, которые заполняют фосфорной и серной кислотами [7], или полиэтиленоксид, модифицированный силоксановыми группами и содержащий гетерополикислоты [8]. Проводятся работы по замене ароматической матрицы на более дешевый полимер, например, поливиниловый спирт [9]. Однако это существенно снижает рабочую температуру эксплуатации. Особое место

занимают полимер-гибридные композиционные материалы, в которых используются сильно гигроскопичные диоксид кремния, различные фосфаты и оксиды металлов в качестве протонпроводящих веществ, а также их сочетания с традиционными протонпроводящими полимерами [10, 11].

В данной работе предложен иной способ получения пористых пленочных полимер-гибридных нанокомпозитов, который основан на фундаментальном свойстве полимеров – явлении крейзинга. Известно [12], что одноосное деформирование стеклообразных и частично кристаллических полимерных пленок в жидких и сверхкритических адсорбционно-активных средах (AAC) протекает по механизму крейзинга. В такой среде полимер практически не набухает, но она эффективно его смачивает, снижая избыточную поверхностную энергию. В результате этого процесса в полимере возникает фибриллярно-пористой структура полимера, в которой размеры пор и соединяющих их фибрилл сопоставимы и составляют порядка 10-20 нм [13, 14]. Взаимопроникающие нанопоры можно рассматривать как каналы проводимости, и их можно заполнять, например, протонпроводящим компонентом. Кроме того, использование пор в качестве микрореакторов открывает путь к созданию материалов с высокой взаимной дисперсностью полимера и вводимого термодинамически несовместимого с ним компонента. Формирование новой фазы в таких микрореакторах происходит либо за счет фазового разделения, либо за счет химических превращений (например, гидролитической конденсации) и выделение нанофазы второго компонента [15].

В настоящей работе основное внимание уделено получению протонпроводящих полимерных композиций на основе пленок крупнотоннажных полимеров, например, промышленного

полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Сквозные каналы в пленках ПЭВП создавали по механизму делокализованного крейзинга. В этом случае поры возникали в межкристаллитных областях и были достаточно однородно распределены по всему объему матрицы [16]. В качестве ААС использовали как традиционные жидкие среды (спирты, углеводороды), так и реакционно-способные жидкости (сверхразветвленный полиэтоксисилоксан, тетраэтоксисилан и др.) и газы в сверхкритическом состоянии (диоксид углерода, воздух, ксенон). Параметры пористой структуры контролировали степенью вытяжки полимеров.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности и скола пленки ПЭВП, одноосно деформированной в среде изопропанола на 200% или сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2 , 10 МПа, 35°C). Видно, что на сколе пленки (рис.1б) не наблюдается классической крейзованной структуры, для которой характерно чередование крейзов и блочного полимера.

Однако на ее поверхности (рис.1а) наблюдается формирование характерного полосатого рельефа. Подобные изображения ранее получали для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга. Методом атомно-силовой микроскопии визуализирован процесс формирования нанопористой структуры в пленках ПЭВП в процессе одноосной деформации в среде СК- CO_2 (рис.1в). В этом случае наблюдается раздвижение стопок ламелей и образование в межламеллярной области системы ориентированных и разобщенных фибрилл нанометрического уровня дисперсности. С увеличением степени деформации полимерной пленки среднее расстояние между центрами фибрилл (сумма диаметров фибриллы и поры) изменяется слабо и составляет 30-40 нм. При этом вплоть до высоких степеней деформации (300%) сохраняется высокопористая структура полимерных пленок, и не происходит ее коллапса.

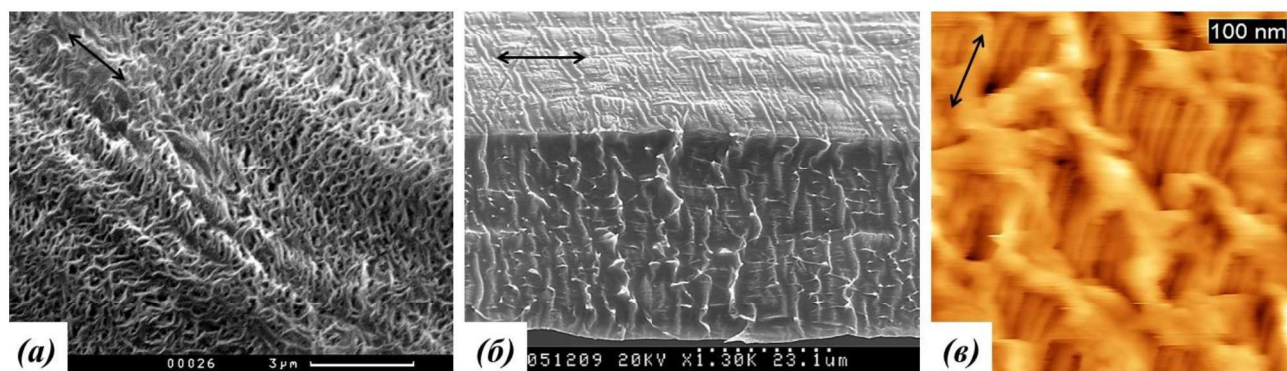


Рис. 1. Микрофотографии, полученные методом (а, б) сканирующей электронной микроскопии и (в) атомно-силовой микроскопии, ПЭВП, одноосно деформированного в (а, б) изопропанол или (в) СК- CO_2 на 200%. Стрелками обозначено направление одноосной деформации.

Было показано, что зависимость эффективной объемной пористости пленки ПЭВП от деформации проходит через максимум практически для всех изученных ААС. При этом максимальная пористость достигалась при 150-200% вытяжки и составила порядка 40 об.% (рис.2, кривая 2). Методом жидкостного проникновения под действием градиента давления [16] было установлено, что пористая структура, сформированная в пленке ПЭВП по механизму делокализованного крейзинга, является открыто-пористой. Подтверждением этого служат результаты исследования проницаемости 30%-ного раствора ортофосфорной кислоты (ФК) через полученные пористые матрицы.

Количественной мерой являлась удельная электропроводность раствора кислоты, отделенного матрицей ПЭВП от чистого растворителя. Обнаружено, что удельная электропроводность и объемная пористость изменяются от степени деформации симбатно (рис.2). Резкое возрастание проводимости (1,5–2 порядка) наблюдали при изменении пористости в 2 раза. При этом максимальная электропроводность системы наблюдалась при степени деформации 200%, а именно, при достижении максимальной объемной пористости, и значение удельной проводимости кислоты через мембрану близко к значению электропроводности исходного раствора кислоты.

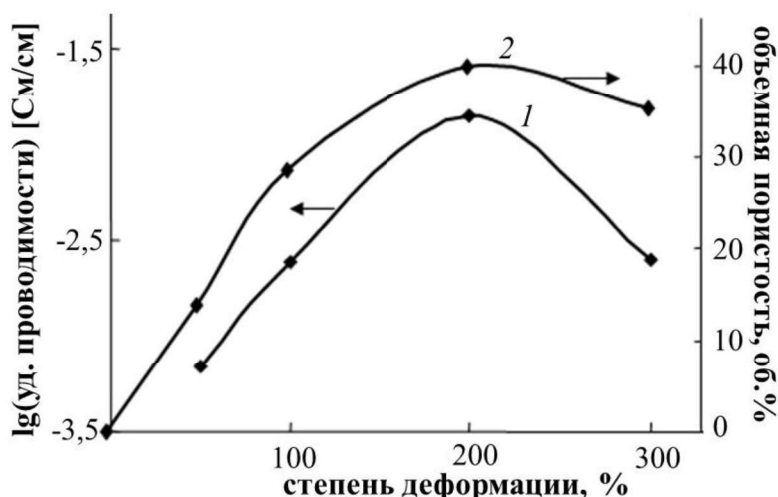


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности (1) и эффективной объемной пористости (2) крейзованных пленок ПЭВП, наполненных 30%-ной ФК, от степени деформации.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что путем крейзинга в мембране ПЭВП действительно удастся создавать сквозные каналы проводимости, и внутри матрицы возможно перемещение ионов между электродами. Максимальное количество этих каналов по шкале деформаций совпадает с положением максимальной пористости.

Полученные данные открывают новые возможности использования пористых мембран, сформированных по механизму крейзинга, а именно, заполнение пор крейзованной полимерной матрицы протонпроводящим соединением и получение протонпроводящих мембран. Введение в образовавшиеся каналы электролитов различной природы, как низкомолекулярных, так и полимерных открывает новый путь создания композиционных

материалов, обладающих протонной проводимостью. В пористую структуру полимера в качестве протонпроводящего компонента путем пропитки под давлением вводили 85%-ный раствор ортофосфорной кислоты. На рис.3 представлены зависимости удельной проводимости от частоты для пленок с различной степенью деформации и содержащих до 50 мас.% H_3PO_4 . Было обнаружено, что мембраны со степенью деформации 100-300% обладали достаточно хорошей сквозной проводимостью при комнатной температуре (порядка 10^{-4} См/см), о чем свидетельствует появление плато в области больших частот. Мембрана на основе пленки, деформированной на 50 %, имела проводимость в 15 раз меньше. Это может быть связано с низким значением пористости и слабой степенью связности пор.

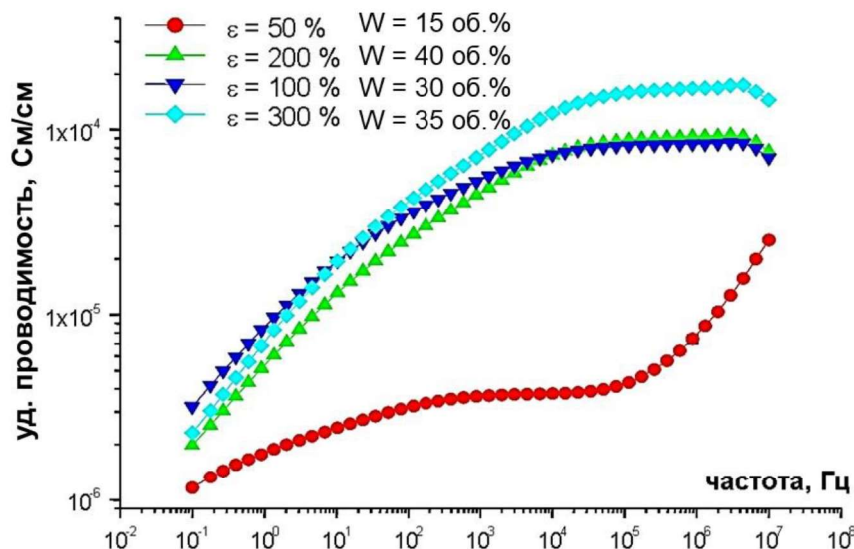


Рис. 3. Удельная проводимость пленок ПЭВП с различной степенью деформации и объемной пористостью, наполненных 85%-ным раствором H_3PO_4 . Измерения проводились при комнатной температуре.

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено, что перколяционный порог проводимости достигается при пористости более 15 об.%. Нужно отметить, что полученные мембраны оказались нестабильными во времени. Вследствие гидрофобной природы матрицы гидрофильная кислота не задерживалась в объеме пор полимера и мигрировала (выпотевала) на поверхность. При этом проводимость полученных мембран уменьшалась на порядок за месяц.

Далее работа развивалась по подбору твердых протонпроводящих добавок. Природа электролитов, использованных в работе в качестве допантов, была различной: гетерополи-кислоты (кремневольфрамная и фосфорновольфрамная кислоты), органические кислоты типа полиакриловой или полиметакриловой, полистиролсульфокислоты, фторсульфокис-

лоты. Их введение проводили как на стадии деформирования полимера в водно-спиртовом растворе электролита, так и путем его сорбции в уже стабилизированную пористую матрицу. Содержание электролита в композите достигало 25 мас.%. Максимальное значение удельной проводимости для мембран с твердым электролитом было получено для композитов, содержащих полифторсульфокислоту МФ-4С (нафион-117) или кремнийвольфрамную кислоту. Ее значение при содержании электролита 25 мас.% составило 10^{-5} - 10^{-4} См/см. Методами электронной микроскопии было показано, что локализация второго компонента обнаруживается вблизи поверхности пленки (рис. 4). Распространение полиэлектролита по всему объему, вероятно, ограничено влиянием противоиона.

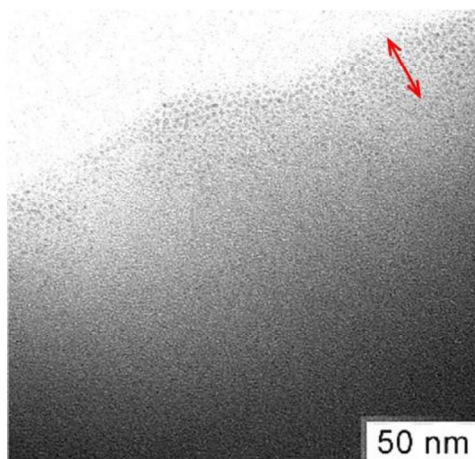


Рис. 4. Микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии, ультратонкого среза пленки ПЭВП, наполненной фосфорновольфрамной кислотой. Стрелкой показана область обнаружения частиц второго компонента.

Таким образом, создание протонпроводящей мембраны на основе непроводящей матрицы требует несколько иного подхода, чем простое введение электролита. Дальнейшее развитие этого направления заключалось в создании ажурного гидрофильного каркаса, способного удерживаться в гидрофобной матрице. Ранее был предложен оригинальный способ получения пленочных полимер-кремнеземных нанокомпозитов с использованием процесса крейзинга полимеров в реакционно-способных жидких средах, обладающих адсорбционной активностью по отношению к полимеру и имеющих функциональные группы, способные к различным химическим реакциям [15, 17]. В качестве ААС был выбран сверхразветвленный полиэтиксилосилан (СПЭОС), размер молекул, которого состав-

ляет порядка 5 нм. В результате каталитической (в присутствии 10%-ной соляной кислоты или 10%-ного водного раствора аммиака) гидролитической конденсации реакционно-способных этоксильных групп СПЭОС формируется фаза гидратированного диоксида кремния. Распределение его в полимерной пленке задается структурой матрицы и содержанием SiO_2 . В этом случае реализуется широкий спектр структурного дизайна полимерных нанокомпозитов от дисперсного распределения фазы наполнителя по объему (диаметр частиц составляет 5-20 нм) до непрерывной взаимопроникающей сетки и слоя на поверхности полимера [18]. Морфологическая картина структуры полученных композитов на основе матрицы ПЭВП свидетельствует о высокой взаимной дисперсности компонентов (рис.5).

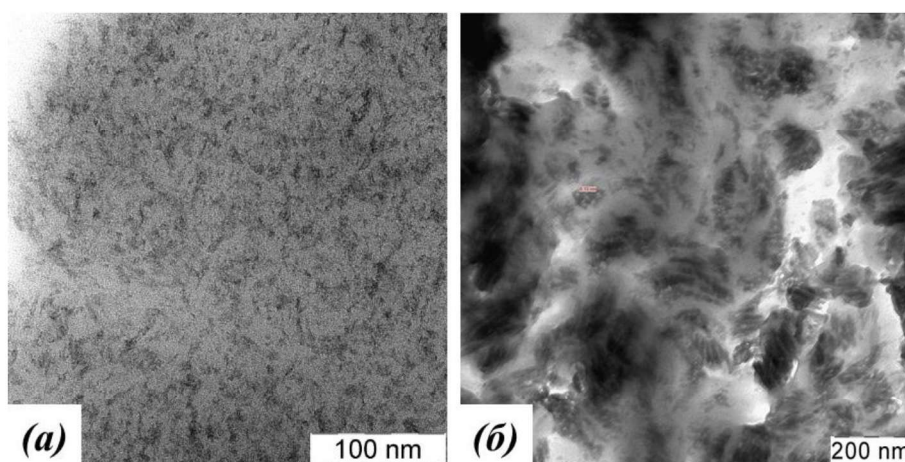


Рис. 5. Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, ультратонких срезов пленок ПЭВП, содержащих (а) 15 и (б) 32 мас.% кремнезема.

Полученные образцы на основе пленки ПЭВП, содержащие SiO_2 , являются диэлектриками (рис.6, кривая 1). Однако оказалось, что, если такие композиты поместить в 85%-ный раствор ортофосфорной кислоты, их масса после пропитки увеличивается на 3-10 мас.%. Одновременно удельная проводимость мембран при комнатной температуре возрастает до 10^{-5} - 10^{-4} См/см (рис.6, кривая 2). Возможно,

обнаруженный эффект обусловлен тем, что в процессе гидролитической поликонденсации происходит превращение жидкого СПЭОС в твердый кремнезем, и в объеме композита возникают пустоты, которые можно заполнить протонпроводящим веществом, например, ортофосфорной кислотой. Дополнительное допирование будет способствовать увеличению проводящих характеристик материала.

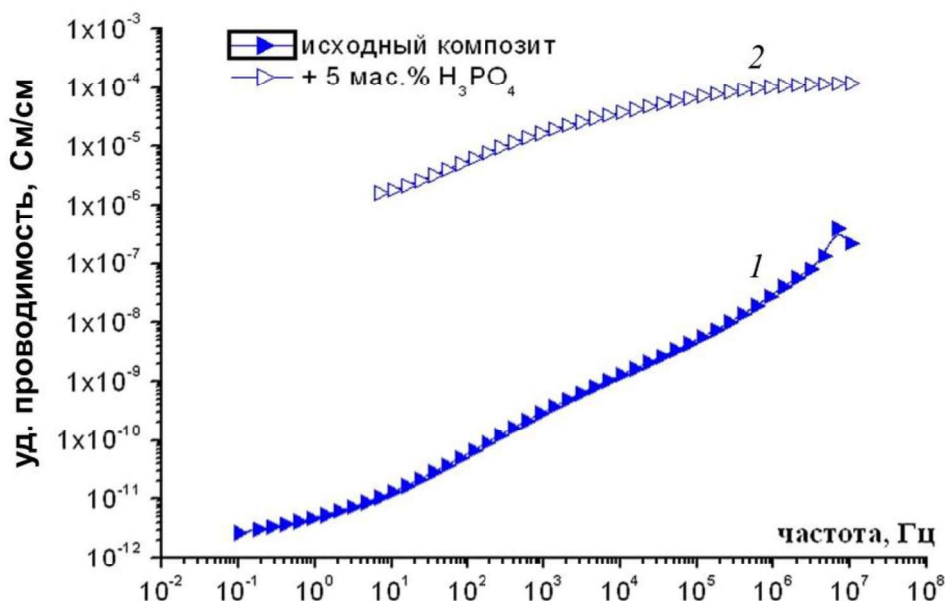


Рис. 6. Удельная проводимость при комнатной температуре ПЭВП- SiO_2 композита, содержащего 32 мас.% SiO_2 (1) и допированного 5 мас.% H_3PO_4 (2). Измерения проводились при комнатной температуре.

Стабильность электрофизических характеристик подобных композиционных материалов оказалась выше, в отличие от мембран на основе чистых полимерных пленок. Мембраны на основе полимер-кремнеземных композитов более стабильны и сохраняют свои протонпроводящие свойства более длительное время. Удельная проводимость мембран сни-

жалась при хранении в комнатных условиях на воздухе на один порядок в течение года, для чистых полимеров подобное изменение проводимости наблюдали за 1 месяц хранения.

Важный вопрос о минимизации содержания кремнезема, чтобы он, с одной стороны, выполнял функцию гидрофилизующего агента, а с другой, обеспечивал стабильность мем-

браны и оставалось достаточно места для протонпроводящего агента. Как показано методом импедансометрии, изменение удельной прово-

димости раствора электролита через композитную мембрану от содержания кремнезема имеет S-образный вид (рис.7).

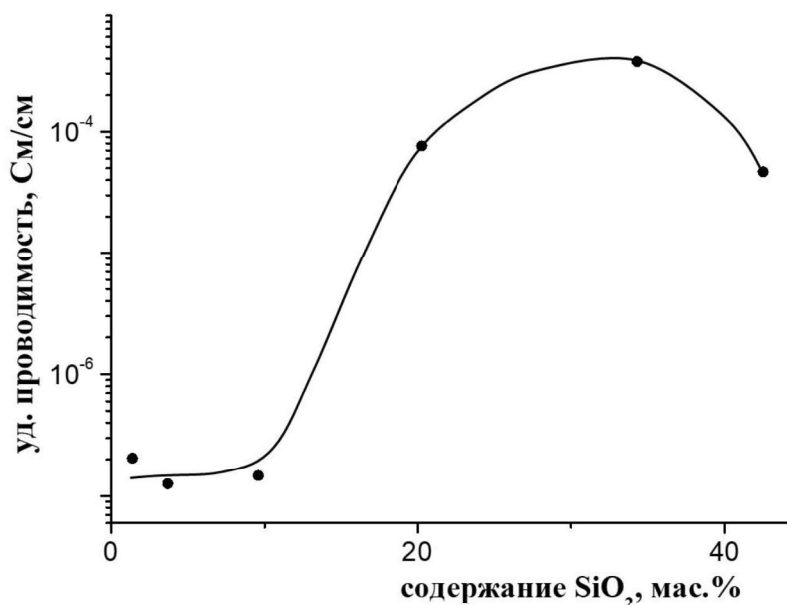


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности 30%-ного раствора H_3PO_4 через кремнеземсодержащую пленку ПЭВП от содержания SiO_2 .

Видно, что резкое возрастание проводимости (на 2–3 порядка) наблюдается в области составов порядка 10–15 мас.%. Сопоставление полученных результатов с данными электронно-микроскопических исследований (в области этих концентраций возникают цепочечные структуры из частиц SiO_2) позволяет сделать вывод о существовании о пороговом концентрации кремнезема при заполнения полимерной матрицы, когда скачкообразно изменяются свойства системы. Дальнейшее увеличение содержания кремнезема не приводит к изменению электрофизических свойств и даже несколько ухудшаются за счет уменьшения доступных мест для проводящего компонента. Знание пороговых значений содержания кремнезема в структуре композита необходимо и важно для композиционных материалов, когда используют компоненты другой природы для придания материалу специальных свойств (повышенной электропроводности, каталитической активности и др.).

Таким образом, введение кремнезема в полимерную матрицу позволяет гидрофилизовать поверхность пористой структуры и способствует лучшему удерживанию протонного проводника в ее объеме. Следует отметить, что использование наночастиц кремнезема с функциональными группами в качестве наполнителя позволяет регулировать природу внешнего слоя и обеспечивает возможность совмещения неорганического ядра и практиче-

ски любой полимерной матрицы. В зависимости от химической природы модифицирующих добавок, их количества и способа распределения в полимерной матрице открываются широкие возможности создания нанокомпозитов специального назначения, в частности протонпроводящих мембран.

Уникальность предлагаемого способа получения протонпроводящих мембран по сравнению с традиционным смешением компонентов заключается в возможности сочетать процессы формирования каналов проводимости и синтеза электролита в них. Следует отметить, что и процесс создания каналов (специфической пористой структуры), и процесс модификации частиц кремнезема направлено регулируемы. Предлагаемые протонпроводящие мембраны являются относительно дешевым продуктом, поскольку разработаны на основе крупнотоннажных полимерных материалов (таких как ПЭ, ПП); температурная область их использования находится в области 100–160°C [19].

Авторы благодарны Музафарову А.М. (лаборатория синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН имени Н.С. Ениколопова) за синтез сверхразветвленного полиэтоксисилоксана и Малышкиной И.А. (физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в измерении электрофизических характеристик.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

Список литературы:

1. Quartarone E., Angioni S., Mustarelli P. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review // *Materials* (Basel). – 2017. – V. 10. – №7. – P. 687. doi:10.3390/ma10070687.
2. Anantagaraman 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. – №2. – P. 115-120.
3. Yoon Yo.S., Park H.Ch., Yoon G.J., Jee S.H. Ionic polymer metal composite electrolyte for fuel cell / Patent US20080003479A1. – 2008.
4. Baradie B., Dodelet J.P., Guay D. Hybrid Nafion®-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – V. 489. – №1-2. – P. 101-105.
5. Kwak S.-H., Yang T.-H., Kim Ch.-S., Yoon K.H. Nafion/mordenite hybrid membrane for high-temperature operation of polymer electrolyte membrane fuel cell // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 160. – №3-4. – P. 309-315.
6. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71. – №9. – С. 862-877.
7. Qingfeng Li, Hjuler H.A., Bjerrum N.J. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physiochemical characterization and fuel cell applications // *J. Appl. Electrochem.* – 2001. – V. 31. – №7. – P. 773-779.
8. Honma I., Nakajima H., Nomura Sh. High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 154-155. – P. 707-712.
9. Карелин А.И., Писарева А.В., Писарев Р.В., Добровольский Ю.А. Исследование полимерного протонпроводящего электролита на основе поливинилового спирта и фенол-2,4-дисульфокислоты методом колебательной спектроскопии // *Высокомолек. соед. Б.* – 2018. – Т. 60. – С. 41-55.
10. Shiraki Yu. Reinforced electrolyte membrane for fuel cell, method for production thereof, membrane-electrode assembly for fuel cell, and solid polymer-type fuel cell having the assembly / Patent WO2008026666A1. – 2008.
11. Ruffmann B., Silva H., Schulte B., Nunes S.P. Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 162-163. – P. 269-275.
12. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. – 536 с.
13. Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bagrov D.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. The structural evolution of high-density polyethylene during crazing in liquid medium // *Europ. Polym. J.* – 2015. – Vol. 66. – P. 458-469.
14. Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L. Evolution of the Nanoporous Structure of High-Density Polyethylene during Drawing in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules.* – 2018. – V. 51. – №3. – P.1129-1140.
15. Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф., Нестерова Е.А., Семенова Е.В., Волынский А.Л., Музафаров А.М. Крейзинг полимеров в среде сверхразветвленного полиэтоксисилоксана // *Высокомолек. соед. А.* – 2007. – Т. 49. – №10. – С. 1801-1809.
16. Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Создание стабильной открытопористой структуры в полиэтилене высокой плотности, деформированном в жидких средах по механизму крейзинга // *Перспективные материалы.* – 2011. – №1. – С. 39-46.
17. Trofimchuk E.S., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Bakeev N.Ph. Polypropylene/silicate composites on the basis of crazed polymer and hyperbranched polyethoxysiloxane // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. – №25. – P. 9111-9115.
18. Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А., Гроховская Т.Е., Никонорова Н.И., Стрембицкая А.Л., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по механизму крейзинга // *Высокомолек. соед. А.* – 2015. – Т.57. – №1. – С.15-26.
19. Gruzd A.S., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Novel polyolefin/silicon dioxide/H₃PO₄ composite membranes with spatially heterogeneous structure for phosphoric acid fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38. – №10. – P.4132-4143.

© Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А., Волынский А.Л., 2018