

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ.
ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ, СТАБИЛЬНОСТЬ В ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЕ И DFT ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ
МЕМБРАН**

**2025 г. А. М. Шульгин^{1, *}, Е. Г. Булычева¹, Н. М. Беломоина, З. С.
Клеменкова¹**

*¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, улица
Вавилова, 28, стр.1, Москва 119334, Россия*

**e-mail: antonshulgin2017@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.11.2025 г.

После доработки 17.12.2025г.

Принята к публикации 24.12.2025г.

В данной работе комплексно исследовано влияние координационной сшивки ацетилатонатом циркония $Zr(AsAc)_4$ и сульфирования на свойства полифенилхиноксалина (ПФХ) с использованием моделей поверхностной энергии (OWRK и vOCG), параметров растворимости Хансена (HSP), измерений набухания в H_3PO_4 , ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов с использованием теории функциональной плотности (DFT). Сульфирование ПФХ приводило к значительному увеличению полярной и кислотно-основной составляющих поверхностной энергии, что хорошо согласуется с расчетами электростатического потенциала (ESP) и дипольного момента. Установлена выраженная корреляция между поверхностными HSP (рассчитанными на основе углов смачивания) и степенью набухания в H_3PO_4 . Координационная сшивка с использованием 0.5 масс. % $Zr(AsAc)_4$ обеспечивает устойчивость полимера к фосфорной кислоте. Расчеты энергии связывания и порядка связи подтвердили образование прочной координационной связи Zr^{4+} с атомом азота. Модификация ПФХ позволяет регулировать ключевые характеристики протонопроводящих мембран – набухание и пригодностью для эксплуатации в агрессивных условиях.

Ключевые слова: полифенилхиноксалин, топливные элементы, поверхностная энергия, DFT, параметры растворимости Хансена (HSP)

Modified Polyphenylquinoxalines. Surface Energy, Stability in Phosphoric Acid, And Dft Studies for Proton-Conducting Membranes

2025 A. M. Shulgin, E. G. Bulycheva, N. M. Belomoina, Z. S. Klemenkova

In this work, the influence of coordinative crosslinking with zirconium acetylacetonate $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ and sulfonation on the properties of polyphenylquinoxaline (PPQ) was comprehensively investigated using surface energy models (OWRK and vOCG), Hansen solubility parameters (HSP), swelling measurements in H_3PO_4 , IR spectroscopy, and quantum-chemical calculations using density functional theory (DFT). Sulfonation of PPQ led to a significant increase in the polar and acid-base components of the surface energy, which is in good agreement with the calculations of the electrostatic potential (ESP) and dipole moment. A pronounced correlation was established between the surface HSP (calculated based on contact angles) and the degree of swelling in H_3PO_4 . Coordinative crosslinking using 0.5 wt.% $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ provided polymer stability in phosphoric acid. Binding energy and bond order calculations confirmed the formation of a strong coordinative bond between Zr^{4+} and the nitrogen atom. The modification of PPQ allows for the tuning of key characteristics of proton-conducting membranes—swelling and suitability for operation in aggressive environments.

Keywords: polyphenylquinoxaline, fuel cells, surface energy, DFT, Hansen solubility parameters (HSP).

ВВЕДЕНИЕ

Полифенилхиноксалины (ПФХ) – одна из наиболее перспективных гетероциклических систем, в структуре которой потенциально заложены высокая термическая, термоокислительная, гидролитическая и химическая устойчивость [1–3]. Во многом это связано с высокой степенью циклизации хиноксалиновых фрагментов в процессе синтеза и, как следствие, наличие минимального количества структурных дефектов [4, 5].

ПФХ выделяются среди полигетероариленов наличием комплекса ценных свойств: уникального сочетания высоких термических характеристик с растворимостью, перерабатываемостью в циклизованном виде, высокими деформационно-прочностными характеристиками изделий, что делает их весьма перспективными в практическом отношении [2]. ПФХ хорошо проявили себя в АСП-пластиках в качестве полимерного связующего. Изделия из наполненных систем сохраняют достаточно высокие деформационно-прочностные характеристики и стабильность коэффициента трения в области температуры размягчения, что позволяет использовать изделия в различных узлах трения [6].

Хорошие плёнообразующие свойства ПФХ и механическая прочность [7] делают их привлекательными для изготовления газоразделительных мембран [8]. Сами по себе ПФХ являются высокотемпературными полимерными диэлектриками. Полигетероарилены, содержащие SO_3H – группы, широко используются в качестве протонопроводящих мембран [9–12]. Сульфированные ПФХ (СПФХ), образующиеся в результате полимераналогичного превращения ПФХ при воздействии на них смесью серной кислоты и олеума [13], можно рассматривать как потенциальные протонопроводящие мембраны [14, 15], эффективные термостойкие полимерные

полиэлектролиты и основу термостойких ароматических иономеров [16, 17]. Иономеры, получаемые при частичной нейтрализации сульфогрупп ионами металлов, в свою очередь, можно применять в качестве покрытий, батарей, ионных селективных мембран [18].

При практическом использовании ПФХ возникают некоторые проблемы. Ключевыми из них является низкое сродство к фосфорной кислоте, а также склонность немодифицированного ПФХ к разложению в условиях действия H_3PO_4 и повышенных температур. Избежать этого позволяет создание трехмерных структур.

С этой целью можно использовать реакцию взаимодействия сульфогрупп СПФХ, а также введение $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$. Атомы циркония, валентность которых равна четырем, обладают координационными числами до девяти и могут образовывать поперечные связи между цепочками ПФХ. Таким образом, они могут повысить химическую и термическую стабильность, а также механическую прочность мембраны. В то же время цирконий способен образовывать кислые фосфаты с собственной протонной проводимостью и действует как координационный центр для фосфорной кислоты, который улучшает связывание электролита в матрице и приводит к повышению протонной проводимости [19].

Целью настоящей работы являлось проведение модификации ПФХ и оценка её влияния на поверхностные и объёмные свойства. В рамках исследования с использованием двух моделей расчёта поверхностной энергии (OWRK и vOCG) была проанализирована зависимость γ от вида модификации. Дополнительно оценивалась возможность применения поверхностных параметров растворимости Хансена (HSP) для прогнозирования степени набухания сшитого полимера в H_3PO_4 . Для объяснения наблюдаемых макроскопических эффектов на молекулярном уровне были проведены квантово-химические расчёты методом DFT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве полимеров использовались ПФХ и СПФХ с содержанием серы 3.7% и 9 масс. %, которые были синтезированы по методике [13]. Образующиеся СПФХ с содержанием серы до 8 масс. % осаждали дистиллированной водой, промывали до нейтральной реакции и сушили. СПФХ с 9 масс. % серы при осаждении водой представляет собой гелеобразную массу не растворимую в воде. Ее промывали до нейтральной реакции, используя диализный мешок. Полученную массу высушивали на воздухе, затем в вакууме. Термическая обработка СПФХ при 250°C приводила к получению сшитых структур за счет реакции сульфогрупп (Схема 1).

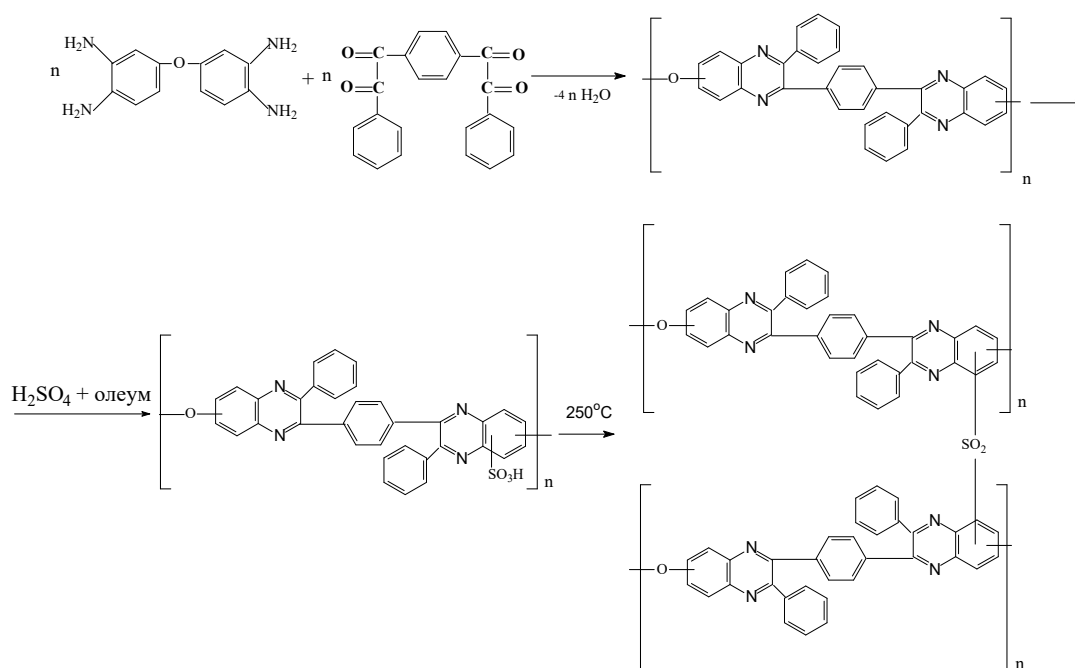


Схема 1

В качестве сшивающего агента применяли ацетилацетонат циркония $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ ($T_{\text{пл}} 193^\circ\text{C}$), производитель Antrazoxrom. В работе использовались следующие растворители: хлороформ, N-метил-2-пирролидон (ч.д.а), 95% этанол, а также тестовые

жидкости для измерения краевых углов – деионизованная вода, глицерин, этиленгликоль, формамид, диодметан, 1-бромнафталин, анилин, 88% водный раствор фенола, бензиловый спирт (все – ч.д.а.).

Методы исследования

Получение покрытий. Растворы ПФХ и ПФХ с $Zr(AsAc)_4$ (0.5 и 1 масс. %) готовили в хлороформе с концентрацией 5 масс. %. Полученные растворы наносили на предметные стекла, предварительно очищенные изопропанолом в течение 15 мин в ультразвуковой ванне, и оставляли в закрытой чашке Петри для медленного испарения растворителя. Далее образцы сушили в вакуумном шкафу в течение 24 ч при 40°C. Для получения сшитых покрытий образцы дополнительно подвергали термообработке при 220°C в течение 2 ч. Растворы СПФХ с содержанием S 3.7% растворяли в N-метил-2-пирролидоне (5 масс. %), покрытия формировали аналогично, с последующей сушкой при 120°C в течение 10 ч в вакууме. Отдельный образец нагревали при 220°C в течение 2 ч. СПФХ с содержанием S 9 масс. % растворяли в этаноле (5 масс. %), наносили на стекло и высушивали по аналогичной методике, включая дополнительную термообработку для одного из образцов.

ИК-Фурье спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} . Анализ проводили для тонких пленок исходного ПФХ и сшитого ПФХ с добавлением 10 масс. % $Zr(AsAc)_4$. Для сшитого образца спектры регистрировали в режиме пропускания на приборе VERTEX 70v Bruker (Германия).

Термогравиметрические исследования. Термогравиметрические исследования (ТГА) проводили на приборе «Derivatograph-C» (MOM, Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 10°C/мин на образцах массой ~15 мг.

Определение поверхностной энергии. Краевые углы смачивания тестовыми жидкостями определяли с помощью тензиометра TRACKER (Франция). В каждом случае на поверхность наносили не менее пяти капель объемом 1 мкл на разные участки образца.

Измерения проводили при температуре 20°C. Дисперсионную и полярную составляющую поверхностной энергии (γ_S^d и γ_S^p) определяли методом OWRK [20] по линеаризованному Ур.

1. Параметры находили линейной регрессией на основе полученных углов смачивая.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d}. \quad (1)$$

Кислотно-основные компаненты поверхностной модели определяли в рамках модели vOCG [20].

Для каждой тестовой жидкости измеряли статистический краевой угол θ и использовали соотношение (2).

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \right), \quad (2)$$

где γ^{LW} – компонента Лифшиц-ван-дер-Вальса, γ^+ и γ^- кислотная и основные компоненты.

Поскольку использовали 8 тестовых жидкостей, система уравнений была переопределенной. Параметры γ_S^{LW} , γ_S^+ и γ_S^- находили методом линейной множественной регрессии. Общую поверхностную энергию рассчитывали, как $\gamma_S^{TOT} = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB}$, где $\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-}$. Для модели vOCG использовали параметры поверхностного натяжения тестовых жидкостей, приведенные в работе [21]. Подбор жидкостей обеспечивал широкий диапазон значений общего поверхностного натяжения и его составляющих, что позволило повысить достоверность результатов. Для модели OWRK использовали деионизованную воду, глицерин, этиленгликоль, формамид, дийодметан, 1-бромнафталин, анилин, 88% водный раствор фенола, бензиловый спирт. Для модели vOCG использовали те же жидкости, за исключением бензинового спирта.

Расчёт поверхностных параметров растворимости Хансена. Относительно недавно было предложено эмпирическое выражение [22], позволяющее оценивать

межфазное натяжение на границе раздела двух веществ без необходимости использования молярного объёма. Расчёт основан на HSP и описывается следующим уравнением:

$$\gamma_{12} = \lambda_D(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + \lambda_P(\delta P_1 - \delta P_2)^2 + \lambda_H(\delta H_1 - \delta H_2)^2$$

где γ_{12} – межфазное натяжение между фазами 1 и 2; $\delta D_1, \delta P_1, \delta P_1$ и $\delta D_2, \delta P_2, \delta P_2$ – дисперсионная, полярная и составляющая водородных связей параметра растворимости Хансена для вещества 1 и вещества 2, соответственно. Коэффициенты $\lambda_D, \lambda_P, \lambda_H$ равны 0.947×10^{-8} см, 0.314×10^{-8} см, 0.238×10^{-8} см, соответственно.

Используя это уравнение, а также данные о краевых углах смачивания тестовыми жидкостями, можно определить поверхностные значения параметров растворимости Хансена для исследуемого полимера. Как показали авторы метода [22] полученные поверхностные HSP хорошо коррелируют с объемными значениями HSP, что делает метод пригодным для оценки сродства полимеров к различным жидкостям на основе данных по смачиванию.

Набухание полимеров в фосфорной кислоте. Поскольку все не сшитые образцы, включая исходный ПФХ, растворяются в концентрированной фосфорной кислоте, исследование набухания было возможно только для химически сшитых образцов. В работе оценивалась степень набухания следующих четырех сшитых образцов: ПФХ, сшитые с 0.5масс. % и 1% масс $Zr(AsAc)_4$; сшитые СПФХ с содержанием S 3.7 и S 9%. Каждый образец перед экспериментом тщательно взвешивали в сухом состоянии, после чего погружали в фосфорную кислоту на 72 ч. По окончании выдержки удаляли избыток кислоты с поверхности образца и повторно проводили взвешивание. Степень набухания по массе (гравиметрическую сорбцию ортофосфорной кислоты) (θ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\theta = \frac{m_s - m_0}{m_0} \times 100$$

где m_s, m_0 – масса набухшего полимера и масса исходного полимера соответственно.

DFT. Все квантово-химические расчеты проводили с использованием функционала B3LYP с дисперсионной корреляцией D3(BJ) и базисного набора def2-TZVP. Оптимизацию геометрии и расчёты колебательных частот проводили в программе ORCA версии 6.0.1. Адекватность оптимизированных структур оценивали по отсутствию мнимых частот.

Дополнительную обработку результатов проводили в Multiwfn версии 3.8 [23]. Для визуализации карт электростатического потенциала (ESP) использовали программу VMD [24], также для визуализаций использовали Ibo View [25].

Порядок связей (bond order) рассчитывали по методикам Mayer и Mulliken в Multiwfn на основе ранее полученных DFT-результатов.

Энергия взаимодействия E_{bing} между фрагментами ПФХ и СПФХ с фосфорной кислотой, а также между фрагментами ПФХ и координационным комплексом $Zr(\text{AcAc})_2^{2+}$ рассчитывали, как разность энергии Гиббса соответствующих оптимизированных комплексов и отдельных компонентов. Все расчёты E_{bing} выполнялись в газовой фазе и без учёта BSSE-поправки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностная энергия

Поскольку целесообразность использования конкретного полимера в качестве мембраны зависит от его физико-химических свойств, а в частности от поверхностной энергии, которая влияет на процессы, протекающие на границе раздела фаз, особое внимание уделяли исследованию данного параметра. Поверхностная энергия мембраны определяет её смачивание электролитом, а также адгезию к электродам.

Такие свойства образующихся полимеров, как термическая и гидролитическая стойкость, вязкостные характеристики, прочностные свойства пленок и их протонная проводимость были ранее исследованы [17, 26, 27].

Модификация исходного ПФХ путём сшивки и/или введения полярных функциональных групп может существенно изменить его поверхностные свойства. Можно ожидать, что сульфирование будет способствовать улучшению смачивания полимерной мембраны полярными жидкостями, тогда как сшивка с помощью сшивающего агента может изменить поверхностную энергию менее значительно. Для изучения влияния модификации ПФХ на его взаимодействие с концентрированной фосфорной кислотой было исследовано влияние степени сульфирования и сшивки сульфированного образца на его поверхностные свойства. Также было изучено влияние концентрации $Zr(AsAc)_4$, выполняющего функции наполнителя и сшивающего агента, на поверхностные свойства как несшитого, так и сшитого ПФХ.

Из растворов ПФХ с различным содержанием $Zr(AsAc)_4$ были получены пленки. Известно, что остаточный растворитель влияет на поверхностные свойства образцов [28].

В процессе исследования данными ТГА было установлено, что температура начала разложения отвержденных образцов наблюдается выше $450^{\circ}C$, что свидетельствует о достаточно полном удалении растворителя в выбранных условиях (Рис. 1).

Рис.1. Кривые ТГА на воздухе образцов ПФХ (1); ПФХ + 0.5% $Zr(AsAc)_4$ (2); ПФХ + 1% $Zr(AsAc)_4$ (3), прогретых в вакууме 2 ч при $220^{\circ}C$

Исследование было начато с определения поверхностной энергии с помощью модели OWRK, которая разбивает поверхностную энергию образца на полярную и дисперсионную составляющую. Полученные значения показаны в Таблице 1. Полученные значения полярной составляющей и дисперсионной составляющей поверхностной энергии указывают на то, что ПФХ является почти неполярным или слабо полярным полимером. Вследствие этого он плохо смачивается полярными жидкостями и имеет низкую работу адгезии к ним, что может ухудшать взаимодействие мембраны на основе ПФХ с фосфорной

кислотой, а также создавать дополнительные энергетические потери на границе раздела мембрана/электролит. Дополнительно использование не модифицированного ПФХ в топливных элементах также ограничено тем, что данный полимер растворяется в концентрированной фосфорной кислоте даже при комнатной температуре.

Таблица 1. Поверхностная энергия различных образцов ПФХ и СПФХ, рассчитанная с помощью OWRK.

Образец	γ^p , мДж/м ²	γ^d , мДж/м ²	γ^{TOT} , мДж/м ²
ПФХ	1.56	41.87	43.43
ПФХ + 0.5%Zr(АсАс) ₄	3.53	39.57	43.10
ПФХ + 0.5%Zr(АсАс) ₄ сшитый	2.30	41.10	43.40
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄	2.50	40.40	42.90
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄ сшитый	1.96	33.76	35.73
СПФХ S 3.7 масс. %	15.91	35.22	51.13
СПФХ S 3.7 масс. % сшитый	11.63	37.37	49.01
СПФХ S 9 масс. %	21.87	31.97	53.84
СПФХ S 9 масс. % сшитый	16.76	34.38	51.14

При введении Zr(АсАс)₄ в матрицу ПФХ наблюдается изменение в составляющих поверхностной энергии что может указывать на химическую модификацию поверхности. Уже при концентрации 0.5 масс. % наблюдается увеличение полярной составляющей и

уменьшение дисперсионной, что может быть вызвано наличием в поверхностном слое $Zr(AsAc)_4$, который может быть более полярным, чем основная полимерная матрица, а также переориентацией полимерных цепей, вызванной наполнителем. Интересно отметить, что при увеличении концентрации наполнителя наблюдается снижение полярной составляющей. Данное явление может быть связано с тем, что в процессе формирования пленки происходит агрегация частиц наполнителя, что может вызвать уменьшение эффективного количества функциональных групп на границе полимерная пленка/воздух. Для того чтобы обеспечить устойчивость ПФХ к концентрированной фосфорной кислоте, проводилась сшивка ПФХ с помощью $Zr(AsAc)_4$. После процесса сшивки во всех случаях наблюдается уменьшение полярной составляющей, что связано с термическим разложением наполнителя и потерей им полярных лигандов, а также вовлечением полярных атомов полимера таких как О и N в создание узлов сшивки с $Zr(AsAc)_4$. Таким образом, введение $Zr(AsAc)_4$ и последующая сшивка с его помощью незначительно увеличивает полярность наполненного полимера, что в свою очередь в некоторой степени способствуют улучшению взаимодействия мембраны с фосфорной кислотой.

Другим способом модификации ПФХ является его сульфирование. Процесс сульфирования и исследование полученных образцов было проведено ранее в [13–15]. Сульфирование вызывает значительное изменение поверхностных свойств ПФХ. Так наблюдается увеличение полярной составляющей более чем на порядок по сравнению с исходным ПФХ и увеличение общей поверхностной энергии практически на 10 мДж/м². Введение сильнополярных сульфогрупп в состав полимера будет способствовать значительному улучшению его взаимодействия с полярными жидкостями. Увеличение доли сульфогрупп вызывает значительное увеличение полярной составляющей и снижение дисперсионной составляющей, что указывает на то, что с увеличением степени сульфирования будет происходить изменение в типе межмолекулярных взаимодействий.

При этом стоит ожидать увеличения диполь-дипольных, донорно-акцепторных взаимодействий и увеличения количества водородных связей, а также снижения интенсивности $\pi-\pi$ взаимодействий. Термическая сшивка вызывает значительное уменьшение полярной составляющей из-за участия сульфогрупп в образовании полимерной сетки, но даже после сшивки полярная составляющая имеет довольно высокое значение.

Для более детального изучения модификации ПФХ на поверхностную энергию была использована модель ν OCG, которая разбивает поверхностную энергию на Лифшиц-ван-Дер-Вальсовую, кислотную и основную. Полученные значения поверхностной энергии с помощью этой модели показаны в Таблице 2. Наличие кислотной составляющей и отсутствие основной составляющей у ПФХ указывает на электроноакцепторную природу данного полимера. Несмотря на наличие потенциально основных атомов (эфирный О, атомы N в ароматических кольцах) модель ν OCG не выявила существенного основного характера поверхности. Вероятно, это связано со слабым взаимодействием с кислотными тестовыми жидкостями и возможным экранированием функциональных групп в матрице полимера. Аналогичную слабую полярность показала модель OWRK ($\gamma^p = 1.56$ мДж/м²), что подтверждает преимущественное взаимодействие мембраны с тестовыми жидкостями за счет дисперсионных взаимодействий.

Таблица 2. Поверхностная энергия различных образцов ПФХ и СПФХ, рассчитанная с помощью ν OCG.

Образец	γ^{LW} , мДж/м ²	γ^- , мДж/м ²	γ^+ , мДж/м ²	γ^{AB} , мДж/м ²	γ^{TOT} , мДж/ м ²
ПФХ	39.7	0.0	3.8	0.0	39.7
ПФХ + 0.5% Zr(АсАс) ₄	39.1	0.0	5.1	0.8	39.9

ПФХ + 0.5% Zr(АсАс) ₄ сшитый	40.4	0.1	2.9	1.0	41.4
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄	39.0	0.0	4.1	0.8	39.8
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄ сшитый	33.9	0.9	0.5	1.4	35.4
СПФХ S 3.7 масс. %	31.1	0.9	25.0	9.5	40.6
СПФХ S 3.7 масс. % сшитый	33.6	1.7	15.1	10.1	43.7
СПФХ S 9 масс. %	28.3	3.8	22.5	18.5	46.8
СПФХ S 9 масс. % сшитый	31.8	2.3	17.0	12.4	44.2

В случае модификации с помощью Zr(АсАс)₄ наблюдается увеличение кислотной составляющей за счет наличия на поверхности кислотных участков Zr⁴⁺споследующим её снижением при увеличении концентрации наполнителя. Падение кислотности после термической обработки может быть связано с уменьшением доступности Zr⁴⁺из-за образования комплексов с полимерной цепью, одновременно наблюдается незначительное увеличение основной составляющей из-за большей доступности донорных центров или создания новых в процессе реорганизации поверхности.

Сульфирование ПФХ значительно изменило профиль поверхностной энергии. Наблюдается резкий рост кислотной компоненты γ^+ с 3.8 мДж/м² у исходного ПФХ до 25.0 мДж/м² у СПФХ с S 3.7%, отражая присутствие на поверхности –SO₃H групп. В то же время отмечен рост основной составляющей γ^- до 0.9 мДж/м² и снижение γ^{LW} до 31.1 мДж/м², что указывает на изменение упаковки полимерных цепей в поверхностном слое и

возможной маскировки ароматических колец и итоговом увеличении полярного характера поверхности. Термическая обработка приводит к снижению γ^+ из-за процесса сшивки полимерных цепей и возможного частичного разрушения полярных групп.

Межмолекулярные взаимодействия, определяющие процессы растворения, смачивания, адгезии могут быть описаны с помощью параметра растворимости Хансена. В работе [22] был предложен подход, позволяющий оценивать HSP твердых тел на основе экспериментально измеренных углов смачивания различных тестовых жидкостей на данной поверхности. Полученные значения HSP для ПФХ, СПФХ и ПФХ с $Zr(AsAc)_4$ позволяют количественно оценить их сродство к фосфорной кислоте, что может служить основой для прогнозирования степени набухания этих полимеров при допировании фосфорной кислотой.

Полученные значения HSP для фосфорной кислоты, ПФХ, СПФХ и модифицированного $Zr(AsAc)_4$ ПФХ показаны в Таблице 3. Поскольку для повышения протонной проводимости мембран используют допирование фосфорной кислотой, то важно увеличить набухание полимера в фосфорной кислоте без его растворения. Анализ HSP фосфорной кислоты показывает, что наибольший вклад вносят полярная составляющая и способность к образованию водородных связей. Следовательно, для увеличения совместимости полимера с кислотой целесообразно вводить не только полярные группы, способные выступать акцепторами водородных связей, но и группы, которые могут быть одновременно донорами и акцепторами. Примерами таких групп являются сульфогруппы и фосфатные фрагменты.

Таблица 3. Параметры растворимости Хансена фосфорной кислоты, ПФХ, СПФХ, ПФХ с $Zr(AsAc)_4$ и радиус взаимодействия между фосфорной кислотой и полимерами

Образец	δ_D , МПа ^{1/2}	δ_P , МПа ^{1/2}	δ_H , МПа ^{1/2}	R_a , МПа ^{1/2}
Фосфорная кислота	14.7	18.6	26.8	

ПФХ	20.0	9.3	7.1	24.3
ПФХ + 0.5% Zr(АсАс) ₄	20.1	8.8	8.2	23.6
ПФХ + 0.5% Zr(АсАс) ₄ сшитый	20.1	7.9	9.0	23.4
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄	19.9	8.2	9.9	22.4
ПФХ + 1% Zr(АсАс) ₄ сшитый	18,3	11.9	1.7	27.0
СПФХ S 3.7 масс. %	19,3	21.4	10.6	18.9
СПФХ S 3.7 масс. % сшитый	19.5	19.3	9.4	19.8
СПФХ S 9 масс. %	17.4	24.1	17.2	12.2
СПФХ S 9 масс. % сшитый	19.0	24.5	12.6	17.6

У исходного полимера наблюдается высокое значение дисперсионной составляющей и сравнительно низкое значение полярной составляющей и компоненты, отвечающей за водородные связи. Это отражает преимущественно неполярную природу полимера и ограничивает способность к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Радиус взаимодействия между фосфорной кислотой и ПФХ имеет очень большое значение, что свидетельствует о крайне низкой термодинамической совместимости этих веществ.

Введение Zr(АсАс)₄ приводит к незначительному снижению полярной составляющей, вызывает рост δ_r компоненты и одновременному увеличению δ_H , что может быть связано с образованием дополнительных центров водородных связей. Это приводит к незначительному снижению R_a , что не оказывает существенного влияния на взаимодействие с фосфорной кислотой. Термическая сшивка практически не повлияла на HSP, а, следовательно, и на термодинамическое расстояние R_a .

Сульфирование вызывает уменьшение дисперсионной составляющей, что может быть связано с изменением упаковки и ослаблением сил Ван-дер-Вальса. Одновременно происходит значительный рост как полярной составляющей, так и δ_H , что связано с

введением высокополярной сульфогруппы – донора и акцептора водородных связей. Сульфирование позволяет значительно уменьшить R_a между фосфорной кислотой и СПФХ, что должно способствовать улучшению совместимости и набухания в фосфорной кислоте. После термической обработки наблюдается частичное уменьшение δ_r и/или δ_H , что связано с уменьшением количества сульфогрупп, доступных для взаимодействия с полярными веществами.

Для оценки адекватности полученных значений HSP и проверки их прогностической способности была проведена серия экспериментов по набуханию сшитых образцов в концентрированной фосфорной кислоте. На Рис. 2 показана зависимость набухания от R_a и γ^p .

Рис. 2. Зависимость набухания от R_a (а) и зависимость набухания от γ^p (б)

Коэффициент детерминации составляет $R^2 = 0.9133$ для зависимости набухания от R_a и $R^2 = 0.8699$ для зависимости набухания от γ^p . При этом использование R_a позволяет получить более надёжную модель, что ожидаемо, так как данный параметр учитывает больше видов межмолекулярного взаимодействия, чем γ^p . Таким образом, HSP, рассчитанные на основе углов смачивания, демонстрируют высокую согласованность с экспериментами по набуханию, что подтверждает корректность выбранного подхода к их определению.

Исследование сшивки

Как было показано в предыдущем разделе введение незначительных количеств $Zr(AsAc)_4$ (0.5–1 масс. %) с последующей термообработкой приводит к ряду изменений свойств материала. Эти изменения указывают на формирование трехмерной сшитой текстуры, однако молекулярный механизм этой сшивки требует отдельного рассмотрения.

Сшивка полимеров с использованием Zr-органических соединений описывались в литературе ранее [29].

Термическое поведение $Zr(AsAc)_4$ подробно изучено в литературе [29]. Установлено, что при нагревании выше $140^{\circ}C$ происходит диссоциация первого ацетилацетонатного лиганда, а при дальнейшем нагреве (выше $220^{\circ}C$) возможно отщепление второго лиганда [29]. Таким образом, при термообработке ПФХ с добавкой $Zr(AsAc)_4$ образуются координационно ненасыщенные промежуточные соединения, содержащие два или три остатка ацетилацетоната. Атом Zr^{4+} в таких условиях сохраняет высокий положительный заряд и остается координационно ненасыщенным, вследствие чего может взаимодействовать с ближайшими атомами-донорами электронной плотности, присутствующими в структуре полимера.

Для выявления природы взаимодействия между ПФХ и $Zr(AsAc)_4$, а также подтверждения образования поперечных связей, были получены ИК-спектры исходного полимера и образцов ПФХ с добавлением 10 масс. % $Zr(AsAc)_4$ после термообработки.

После проведения термообработки ИК-спектры пленки ПФХ с добавкой $Zr(AsAc)_4$ не демонстрируют значительного изменения в большинстве характерных полос. Основные характеристические колебания соответствующие $-N=C-$, $-C=C-$, сохраняются неизменными по частоте, что указывает на отсутствие существенных изменений в полимерной цепи. Далее на Рис. 3 показаны только области, где наблюдались значительные изменения.

Рис. 3. ИК-спектры исходного ПФХ (1), сшитого ПФХ (2)

Однако при более детальном анализе спектров можно наблюдать косвенные признаки координационного взаимодействия. Наиболее устойчивым является сдвиг

полосы в области 756 см^{-1} , характерной для внеплоскостных колебаний С–Н в ароматических кольцах, к 765 см^{-1} . Этот сдвиг на 9 см^{-1} может быть вызван повышением жесткости сопряженной системы, возникающей при взаимодействии ароматического кольца с координационно активным центром. В области $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдается исчезновение пика при 2983 см^{-1} в сшитом образце, который соответствует валентным С–Н колебаниям.

Поскольку атомы водорода отсутствуют непосредственно в азотсодержащем цикле ПФХ, внеплоскостные колебания С–Н относятся к фениленовым фрагментам, сопряженным с гетероциклом, то наблюдаемое смещение может быть обусловлено перераспределением электронной плотности по π системе от координации атома азота к иону Zr^{4+} . Аналогичные смещения были описаны для комплексов пиридина и различных иминов с жесткими кислотами, в которых координация металла к не поделённой паре электронов азота приводит к усилению ароматического характера соседних колец и, как следствие, к увеличению частоты внеплоскостных колебаний С–Н [30].

Таким образом, совокупность наблюдаемых изменений в спектре, а именно исчезновение характеристической частоты валентных С–Н колебаний и сдвиг внеплоскостных колебаний С–Н обусловлены координацией иона Zr^{4+} с атомами азота гетероциклов и возможно с атомами эфирного кислорода. В то же время, отсутствие значительных сдвигов частот --N=C-- , --C=C-- колебаний может быть связано с тем, что концентрация добавленного $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ (10 масс. %) недостаточна для накопления эффектов, заметных на фоне интенсивных колебаний полимера; координация приводит умеренному перераспределению электронной плотности без нарушения ковалентной структуры полимера.

Наше предположение о координации между ионом Zr^{4+} и атомом азота гетероциклов также согласуется с теорией жёстких и мягких кислот и оснований (HSAB) [31], ион Zr^{4+}

является типичной жёсткой кислотой Льюиса, и, следовательно, обладает высоким сродством к жёстким основаниям – атомам кислорода и азота, обладающим высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. В структуре ПФХ такими донорами выступают ароматические атомы азота в хиноксалиновом цикле и эфирные атомы кислорода, связывающие ароматические кольца. Координационное взаимодействие Zr^{4+} с этими центрами приводит к локальному перераспределению электронной плотности в сопряжённых системах, что проявляется в виде умеренных сдвигов частот в ИК-спектрах.

DFT

Поверхностные и объёмные свойства материала являются прямым следствием химического состава и электронной структуры. С целью установления связи между проведенными химическими модификациями и фундаментальными электронными характеристиками, определяющими его полярность и способность к взаимодействию с фосфорной кислотой, были выполнены квантово-химические расчеты методом DFT.

Расчеты проводились на уровне теории B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP с учетом дисперсионных взаимодействий. Для оценки распределения электронной плотности и потенциальной кислотно-основной активности на изоповерхности были построены карты электростатического потенциала (ESP) для повторяющихся звеньев ПФХ и СПФХ с концевыми гидроксильными группами (Рис. 4.).

Рис. 4. ESP карты для ПФХ (а), СПФХ (б)

На ESP-карте для ПФХ (Рис. 4а) наблюдаются области пониженного электростатического потенциала вблизи атомов азота и кислорода, что указывает на их нуклеофильный характер, но наиболее отрицательное значение локализовано вблизи атомов азота. Эти участки могут выступать в качестве доноров электронной плотности и

потенциальными центрами взаимодействия с электрофильными агентами, такими как молекулы фосфорной кислоты.

Введение сульфогруппы в СПФХ (Рис. 46) приводит к появлению более выраженных как нуклеофильных, так и электрофильных участков. Это отражается в увеличении диапазона ESP (разности между экстремальными значениями), что свидетельствует о росте полярности молекулы. Такое перераспределение электронной плотности согласуется с результатами определения поверхностной энергии с помощью модели ν OCG: у СПФХ возрастает как кислотная, так и основная составляющая. Тем не менее, основная составляющая остается значительно ниже кислотной, и поверхность сохраняет преимущественно кислотный характер.

Для более детальной оценки влияния модификации ПФХ на его способность к взаимодействию с фосфорной кислотой были также проанализированы электронные характеристики, такие как дипольный момент и энергия связывания E_{bing} между фрагментами полимера и фосфорной кислотой.

Расчеты методом DFT выявили значительное увеличение дипольного момента (μ) повторяющегося звена после сульфирования. Величина μ для СПФХ составила 5.28D, что приблизительно в 2.3 раза больше значения для исходного звена (2.31 D). Этот результат является прямым следствием введения высокополярной сульфогруппы (HSO_3^-), которая вносит существенный вклад в асимметрию электронной плотности благодаря смещению электронов к атомам кислорода и серы.

Рост дипольного момента на молекулярном уровне хорошо согласуется с увеличением полярной составляющей как поверхностной энергии, так и параметра растворимости Хансена, рассчитанных для сульфированного полимера.

Для количественной оценки сродства фрагмента ПФХ и СПФХ к фосфорной кислоте была рассчитана энергия взаимодействия методом DFT. Расчеты проводились в

газовой фазе с геометрической оптимизацией и расчётом частот для получения энергии Гиббса. В качестве модулей использовался фрагмент ПФХ с подходящей молекулой фосфорной кислоты направленной к атому азота и фрагмент СПФХ, взаимодействующий с помощью HSO₃-группы. Оптимизированные структуры комплексов показаны на Рис. 5.

Рис. 5. Оптимизированные комплексы с фосфорной кислотой: ПФХ (а), СПФХ (б)

Энергия взаимодействия рассчитывалась как (3):

$$E_{\text{bing}} = G_{\text{complex}} - G_{\text{polymer}} - G_{\text{acid}}, \quad (3)$$

где G – энергия Гиббса соответствующей оптимизированной структуры.

Энергия связи E_{bing} между молекулой фосфорной кислоты и звеньями ПФХ и СПФХ демонстрирует существенные различия. Для СПФХ значение составило –54.8 кДж/моль, что приблизительно в 3.3 раза превышает аналогичное значение для ПФХ (–16.7 кДж/моль), где фосфорная кислота взаимодействует с атомом азота в хиноксалиновом фрагменте.

В случае ПФХ, взаимодействие происходит преимущественно за счёт образования одной водородной связи между атомом водорода H₃PO₄ и атомом азота, выступающим акцептором. В случае СПФХ возможно образование несколько водородных связей между двумя атомами кислорода сульфогруппы и водородом фосфорной кислоты, а также между ОН-группой сульфофрагмента и кислородом фосфорной кислоты. Помимо увеличения числа водородных связей, энергия отдельной связи может быть выше: это связано с тем, что кислород в сульфогруппе несёт более выраженный отрицательный заряд, чем атом азота, и, соответственно, сильнее притягивает протон.

Данные результаты явно демонстрируют, что сульфогруппа выступает значительно более сильным центром связывания для фосфорной кислоты, чем имидазольный азот.

Полученные значения E_{bing} хорошо согласуются с экспериментальными результатами: при введении ≈ 3.7 масс. % серы наблюдается двукратное увеличение степени набухания по сравнению с образцом, сшитым $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$. При дальнейшем увеличении содержания сульфофрагментов степень набухания превышает 300%. Изменение степени сульфирования и плотности сшивки позволяет регулировать такие свойства мембраны, как набухание, ионная проводимость и механическая прочность, что принципиально важно для получения стабильно и эффективно работающих топливных элементов.

Для выяснения, какие атомы в структуре ПФХ преимущественно координируются с атомом циркония – атомы азота ароматических гетероциклов или атомы кислорода в эфирных мостиках основной цепи, были рассчитаны порядки связей (Mayer и Mulliken) и энергия взаимодействия E_{bing} для модельных комплексов. Для расчета взаимодействия между ПФХ и $\text{Zr}(\text{AcAc})_2^{2+}$ были использованы укороченные модельные структуры ПФХ. Комплексы ПФХ и $\text{Zr}(\text{AcAc})_2^{2+}$ показаны на Рис. 6.

Рис. 6. Модельные комплексы ПФХ с $\text{Zr}(\text{AcAc})_2^{2+}$ координация через атом N (а), через атом O (б)

С одной стороны, такое упрощение позволяет существенно снизить ресурсоемкость DFT расчётов, с другой сохраняет ключевые элементы координации, необходимые для анализа: атом азота в ароматическом фрагменте (слева) и эфирный кислород в основной цепи справа. Полученные результаты обобщены в Таблице 4.

Таблица 4. Порядок связи и E_{bing} для комплексов ПФХ с Zr

	Mayer bond order	Mulliken bond order	E_{bing} кДж/моль
ПФХ–O–Zr	0.347	0.197	–242.3
ПФХ–N–Zr	0.566	0.425	–353.7

Значения порядка связи при координации атома Zr с атомами N/O указывают на наличие донорно-акцепторных (координационных) взаимодействий. При этом связь Zr–N обладает более выраженным частично ковалентным характером, чем связь Zr–O. Оба метода оценки порядка связи указывают, что координация через атом азота приводит к значительно более прочному взаимодействию, чем через атом кислорода. Особенно отчетливо это видно по Mayer bond order, значение которого для Zr–N на ~63% выше, чем для Zr–O.

Также расчёт энергии взаимодействия в газовой фазе показывает, что образование комплекса с участием атома азота сопровождается большим энергетическим выигрышем (разница составляет ~111.4 кДж/моль), что дополнительно подтверждает координацию через N.

Таким образом, с высокой вероятностью можно утверждать, что в условиях термической сшивки ПФХ с $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ основную роль играет координация Zr^{4+} с атомами азота в ароматических фрагментах полимера, а не с эфирным атомом кислорода. Несмотря на предпочтение Zr^{4+} координироваться с атомом азота, нельзя исключать, что в некоторой степени происходит также координация с атомами кислорода в цепи полимера. Это в свою очередь объясняет эффективность сшивки ПФХ даже при низкой концентрации $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ в исходной полимерной матрице и соответствует наблюдаемой нерастворимости ПФХ в тех растворителях, в которых он до этого хорошо растворялся, а также устойчивости к растворению в концентрированной фосфорной кислоте после термообработки.

ВЫВОДЫ

Контролируемые изменения поверхностных и объемных свойств, модифицируемых ПФХ закладывают основу для направленного дизайна мембран на их основе для НТ-

РЕМФС. Управление степенью сульфирования позволяет регулировать протонную проводимость и сродство к фосфорной кислоте, в то время как координационная сшивка с использованием $Zr(AsAc)_4$ предлагает эффективную стратегию для контроля стабильности мембран в рабочих условиях.

Перспективным направлением является изучение комбинированного эффекта сульфирования и сшивки $Zr(AsAc)_4$, а также оценка протонной проводимости и долговременной стабильности модифицированных мембран в прототипах топливных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Contract No. 075-00276-25-00) and was performed employing the equipment of the Center for Collective Use of INEOS RAS. No additional grants were received to conduct or supervise this specific study.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hergenrother P.M.* Polyphenylquinoxalines: Synthesis, characterization, and mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 6. P. 1779–1791.
2. *Кронгауз Е.С.* Современное состояние и перспективы развития полифенилхиноксалинов // Высокомол. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227–241. [*Krongauz E.S.* The contemporary state and perspectives in the development of polyphenylquinoxalines // Vysokomol. soedin. A. 1984. V. 26. № 2. P. 227–241].
3. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Брума М.* Модифицированные фенилхиноксалинсодержащие полимеры и материалы на их основе // Высокомол. соед. С. 2007. Т. 49. №7. С. 1426–1447. [*Belomoina N.M., Rusanov A.L., Bruma M.* Modified phenylquinoxaline-containing polymers and materials on their basis // Polym. Sci. С. 2007. V. 49. №4. P. 386–406.
<https://doi.org/10.1134/S1811238207040054>]
4. *Локишин Б.В., Силинг М.И., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Коршак В.В.* Кинетика образования 2,3-дифенилхиноксалина // ДАН. 1986. Т. 289. №2. С. 370–373. [*Lokshin B.V., Siling M.I., Belomoina N.M., Krongauz E.S., Korshak V.V.* Kinetics of formation of 2,3-diphenylquinoxaline // Dokl. Chem. 1986. Т. 289. № 2. P. 370–373].
5. *Кузаев А.И., Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Миронцева Г.А., Травникова А.П.* Исследование реакции образования полифенилхиноксалинов методом гель-проникающей хроматографии // Высокомол. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 396–403. [*Kuzaev A.I., Korshak V.V., Krongauz E.S., Mirontseva G.A., Travnikova A.P.* Study of the reaction of formation of polyphenylquinoxalines by gel permeation chromatography // Vysokomol. soed. A. 1983. V. 25. № 2. P. 396–403].
6. *Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Адериha В.Н., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М.* Влияние температуры трения на строение поверхностного слоя и износостойкость

АСП на основе полифенилхиноксалинов // Трение и износ. 1986. Т. 7. № 1. С. 16–20.

[*Korshak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Aderikha V.N., Krongauz E.S., Belomoina N.M.* Effect of friction temperature on the surface layer structure and wear resistance of ASP based on polyphenylquinoxalines // Friction and wear. 1986. V. 7. № 1. P. 16–20].

7. *Hergenrother P.M.* Polyphenylquinoxalines high performance thermoplastics // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. №5. P. 303–308.

8. *Видякин Н.М., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Лихачёв Д.Ю., Русанов А.Л., Козлова О.В.* Транспортные свойства полифенилхиноксалинов // Высокомол. соед. А. 2006. № 48. С. 933–938. [*Vidyakin N.M., Lazareva Yu.N., Yampolsky Yu.P., Alentyev A.Yu., Likhachev D.Yu., Rusanov A.L., Kozlova O.V.* Transport properties of polyphenylquinoxalines // Polym. Sci.A. 2006. № 48. P. 596–600.

<https://doi.org/10.1134/S0965545X0606006X>

9. *Rikukawa M., Sanui K.* Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers // Progress in Polymer Sci. 2000 V. 25. № 10. P. 1463–1467.

[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00032-0)

10. *Kerres J.A.* Development of ionomer membranes for fuel cells // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3–27.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00631-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00631-1)

11. *Smitha B., Sridhar S., Khan, A.A.* Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review // J. Membr. Sci. 2005. V. 259. № 1–2. P. 10–26.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.035>

12. *Добровольский Ю.А., Яннаш П., Лафит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* Успехи в области создания протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527. [*Dobrovolsky Yu.A., Jannasch P., Lafitte B.,*

Belomoina N.M., Rusanov A.L., Likhachev D.Yu. Achievements in the field of proton-conductive portion electrolyte membranes // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. № 5. P. 489–501.

<https://doi.org/10.1134/S1023193507050011>]

13. *Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yanul N.A., Likhachev D.Yu., Dobrovolskii Yu.A., Iojoiu C., Sanchez J.Y., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M.* Preparation and characterization of sulfonated polyphenylquinoxalines // High Perform. Polym. 2008. V. 20. № 6. P. 627–641.

<https://doi.org/10.1177/0954008307082446>

14. *Seel D.C., Benicewicz B.C.* Polyphenylquinoxaline-based proton exchange membranes synthesized via the PPA Process for high temperature fuel cell systems // J. Membr. Sci. 2012. V. 405–406. P. 57–61.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.044>

15. *Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Писарев Р.В., Герасимова Е.В., Писарева А.В., Добровольский Ю.А.* Сульфированные полифенилхиноксалины: синтез, термическая стабильность и протонная проводимость // Высокомолек. соедин. С. 2020. Т. 62. № 2. P. 228–236. [*Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Pisarev R.V., Gerasimova E.V., Pisareva A.V., Dobrovol'skii Yu.A.* Sulfonated Polyphenylquinoxalines: Synthesis, thermal stability and proton conductivity // Polym. Sci. C. 2020. V. 62. № 2. P. 222–230.

<https://doi.org/10.1134/S1811238220020022>]

16. *Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С.* // Модификация сульфированного полифенилхиноксалина катионами щелочных и щелочноземельных металлов // ДАН. 2016. Т. 466. № 4. С. 440–443.

<https://doi.org/10.7868/S0869565216040149> [*Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Papkov V.S.* Modification of sulfonated polyphenylquinoxaline

by alkali and alkaline earth metal cations // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 466. № 2. P. 29–31.

<https://doi.org/10.1134/S0012501616020019>

17. Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С. Иономеры на основе сульфированных полифенилхиноксалинов: синтез и свойства в растворе и блоке // Высокомол. соедин. Б. 2020. Т. 62. № 6. С. 416–424.
<https://doi.org/10.31857/S230811392006011X> [Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Papkov V.S. Ionomers based on sulfonated polyphenylquinoxalines: Synthesis and properties in solution and block // Polym. Sci. B. 2020. V. 62. № 6. P. 629–637.

<https://doi.org/10.1134/S1560090420060111>

18. Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H.R., Nelson G.L. Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1677.

<https://doi.org/10.1149/1.1393417>

19. Kondratenko Mikhail S., Ponomarev Igor I., Gallyamov Marat O., Razorenov Dmitry Y., Volkova Yulia A., Kharitonova Elena P., Khokhlov Alexei R. Novel composite Zr/PBI–O–PhT membranes for HT–PEFC applications // Beilstein journal of nanotechnology. 2013. V. 4. P. 481–492.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.57>

20. Georgiev G.A., Balushev S., Eftimov P., Bacheva M., Landfester K. Addressing the apparent controversies between the contact angle-based models for estimation of surface free energy: A critical review // Colloids Interfaces. 2024. V. 8. № 6. P. 62.

<https://doi.org/10.3390/colloids8060062>

21. Kraus E., Orf L., Heilig M., Baudrit B., Starostina I., Stoyanov O. Characterization of polymer surfaces by the use of different wetting theories regarding acid-base properties // Int. J. Polym. Sci. 2017.V. 2017. P. 4350470.
<https://doi.org/10.1155/2017/4350470>
22. Murase M., Nakamura D. Hansen solubility parameters for directly dealing with surface and interfacial phenomena // Langmuir. 2023. V. 39. № 30. P. 10475–10484.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00913>
23. Tian L. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn // J. Chem. Phys. 2024. V. 161. № 8. P. 082503.
<https://doi.org/10.1063/5.0216272>
24. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. №1. P. 33–38.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
25. Knizia G., Klein J.E.M.N. Electron flow in reaction mechanisms— revealed from first principles // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 18. P. 5518–5522.
<https://doi.org/10.1002/anie.201410637>
26. Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С. Новый тип иономеров на основе сульфированных полифенилхиноксалинов // ДАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 426–429. [*Vasilev V.G., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Papkov V.S.* Ionomers of a new type based on sulfonated polyphenylquinoxalines // Doklady Physical Chemistry 2014. V. 458. № 2. P. 149–152.
<https://doi.org/10.1134/S0012501614100029>
27. Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Васильев В.Г., Эльманович И.В., Вассерман Л.А., Хсу С.Л., Ченг П.-Я. Особенности структурообразования сульфированных полифенилхиноксалинов в растворе и в твердом состоянии // ДАН. 2016. Т. 471. № 3. С.

- 317–320. <https://doi.org/10.7868/S0869565216330173> [Bulycheva E. G., Belomoina N. M., Vasiliev V. G., Elmanovich I. V., Wasserman L. A., Hsueh Steve Lien-chung, ChengdPo-Yang. Structure formation of sulfonated polyphenylquinoxalines in solution and in the solid state // Doklady Physical Chemistry 2016. V. 471. № 1. P. 190–193. <https://doi.org/10.1134/S0012501616110051>]
28. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Метод измерения краевых углов в оптимизации выбора полимеров при создании функциональных материалов // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. № 4. С. 323–334. <https://doi.org/10.31857/S0044461824040078> [Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D. Method of measuring contact angles in optimizing the choice of polymers when creating functional materials // Journal of Applied Chemistry. 2024. V. 97. № 4. P. 323–334.].
29. Kim S., Swartz J. L., Sala O., Sun M., Oanta A. K., Brutman, J. P., Alsbaiee, A., Dichtel W. R. Thermal activation of zirconium(IV) acetylacetonate catalyst to enhance polyurethane synthesis and reprocessing // Macromolecules. 2024. V. 57. №14. P. 6759–6768. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00625>
30. Gao J., Bouwman J., Berden G., Oomens J. The influence of metal ion binding on the IR spectra of nitrogen containing PAHs // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 40. P. 7800–7809. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05060>
31. Tse-Lok H. Hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry//Chem. Rev. 1975. V.75. № 1. P. 1–20. <https://doi.org/10.1021/cr60293a001>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе образцов ПФХ (1); ПФХ + 0.5% Zr(AsAc)₄ (2); ПФХ + 1% Zr(AsAc)₄ (3), прогретых в вакууме 2 ч при 220°C.

Рис. 2. Зависимость набухания от R_a (а) и зависимость набухания от u^p (б).

Рис. 3. ИК-спектры исходного ПФХ (1), сшитого ПФХ (2).

Рис. 4. ESP карты для ПФХ (а), СПФХ (б).

Рис. 5. Оптимизированные комплексы с фосфорной кислотой: ПФХ (а), СПФХ (б).

Рис. 6. Модельные комплексы ПФХ с $Zr(AsAc)_2^{2+}$ координация через атом N (а), через атом O (б).

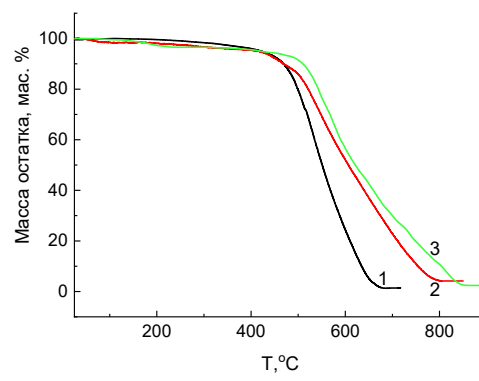


Рисунок 1. Шульгин

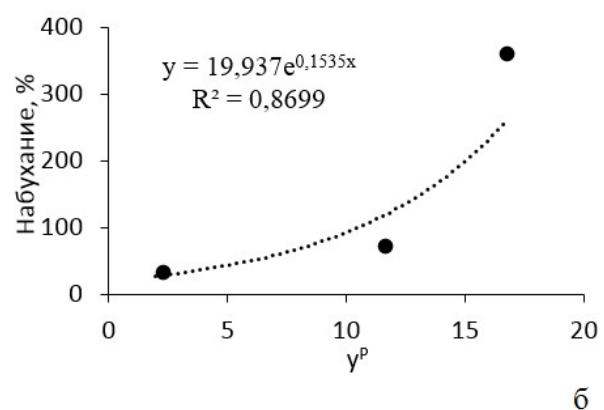
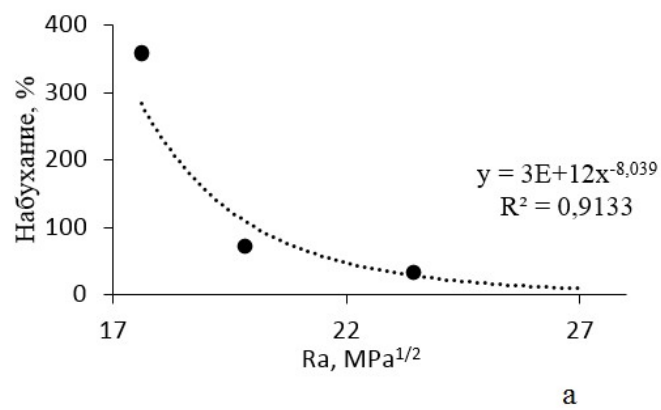


Рисунок 2. Шульгин

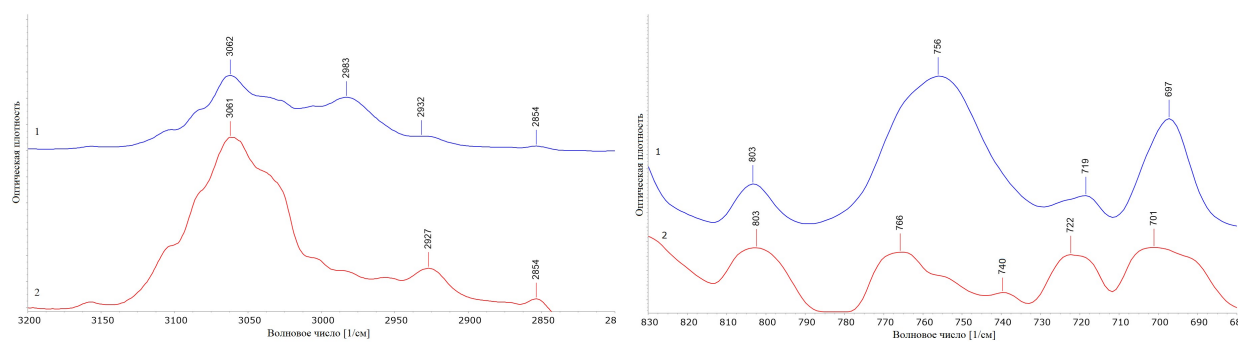


Рисунок 3. Шульгин

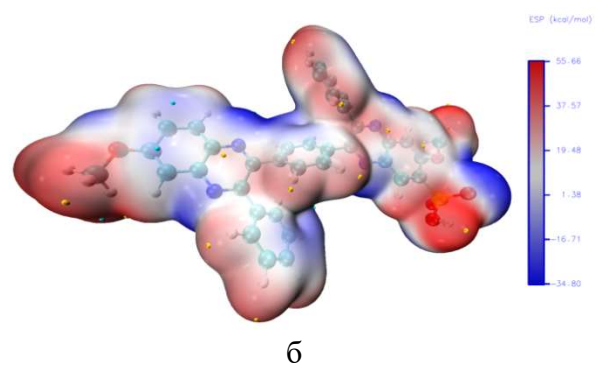
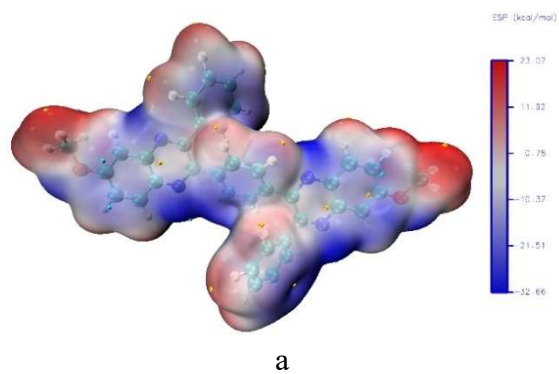


Рисунок 4. Шульгин

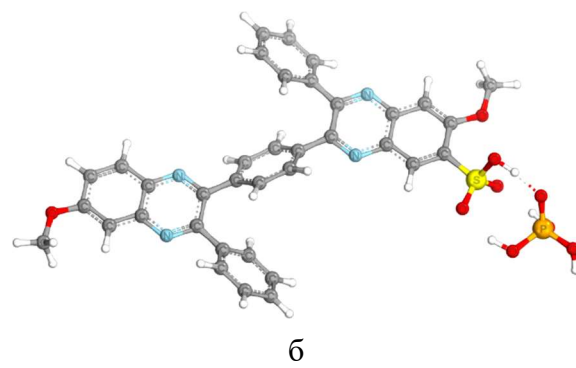
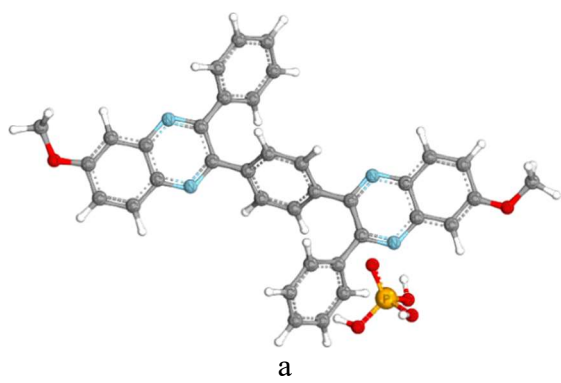


Рисунок 5. Шульгин

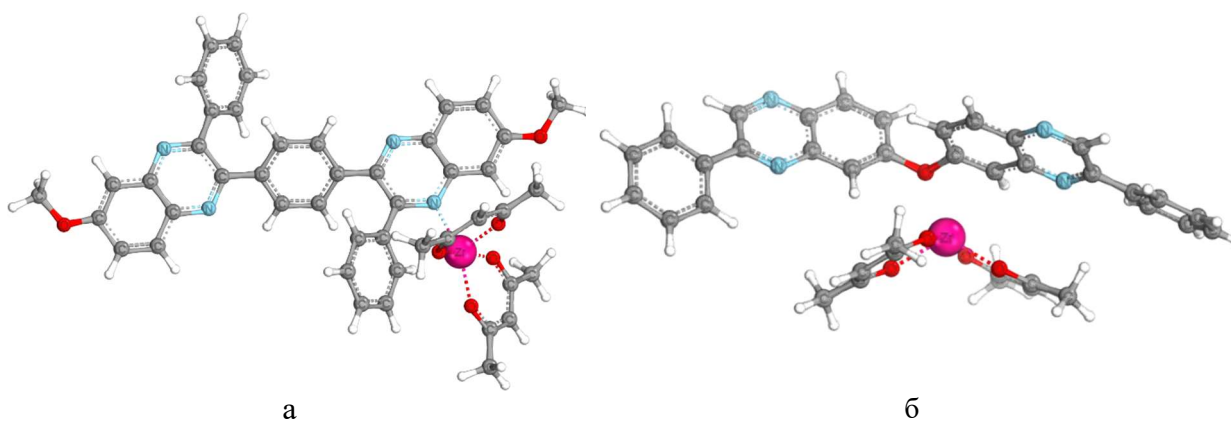


Рисунок 6. Шульгин