

## Модифицированные полифенилхиноксалины. Поверхностная энергия, стабильность в фосфорной кислоте и DFT-исследования для протонпроводящих мембран

А.М. Шульгин\*, Е.Г. Булычева, Н.М. Беломоина, З.С. Клеменкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация

\*E-mail: antonshulgin2017@yandex.ru

*Аннотация.* 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 расчетов 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 краевых углов) 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 протонпроводящих мембран – набухание и пригодность для эксплуатации в агрессивных условиях.

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

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

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

*Вклад авторов в публикацию.* Концепция исследования – ШАМ; анализ данных литературы и экспериментальных данных ШАМ, БЕГ, БНМ, КЗС; написание (подготовка оригинального текста) – ШАМ, БЕГ, БНМ; написание (редактирование и рецензирование) – БЕГ, БНМ.

*Ссылка для цитирования:* Шульгин А.М., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Клеменкова З.С. Модифицированные полифенилхиноксалины. Поверхностная энергия, стабильность в фосфорной кислоте и DFT-исследования для протонпроводящих мембран. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. № 2. С. 249–264. <https://doi.org/10.31851/S0023291226020083>

## Modified Polyphenylquinoxalines. Surface Energy, Stability in Phosphoric Acid, and DFT Studies for Proton-Conducting Membranes

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

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russian Federation*

*\*E-mail: antonshulgin2017@yandex.ru*

**Abstract.** In this work, the influence of coordinative crosslinking with zirconium acetylacetonate  $Zr(AcAc)_4$  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 %  $Zr(AcAc)_4$  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.

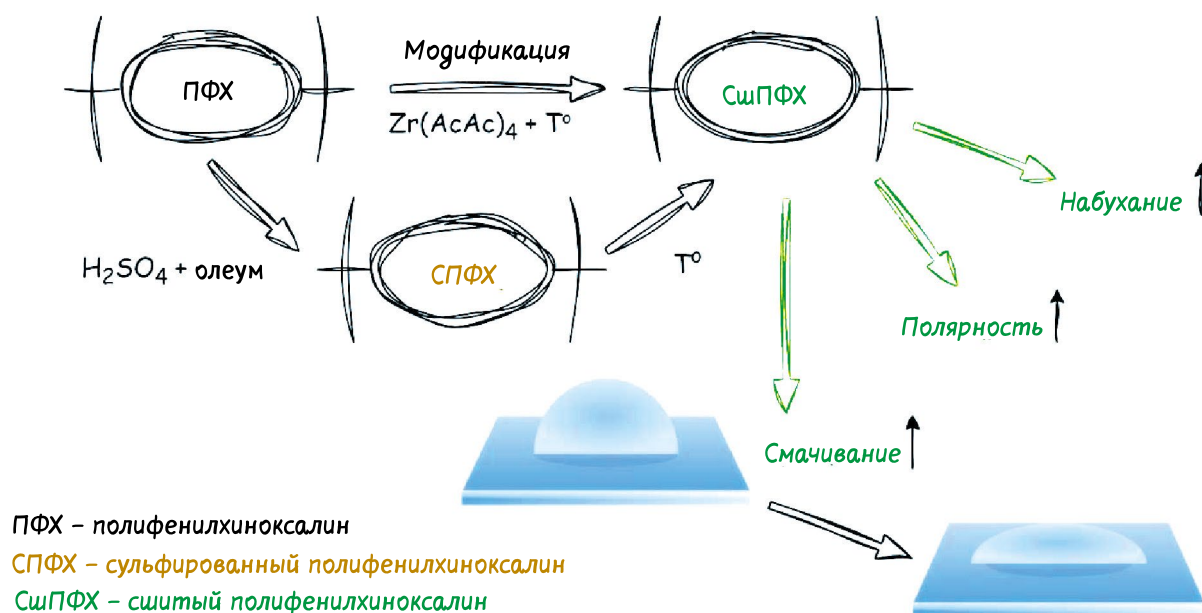
**Keywords:** polyphenylquinoxaline, fuel cells, surface energy, DFT, Hansen solubility parameters (HSP)

**Funding.** 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.

**Conflict of interests.** The authors declare no conflict of interest.

**Authors contribution.** Conceptualization – SAM; Literature and experimental data analysis – SAM, BEG, BNM, KZS; Writing – original draft – SAM, BEG, BNM; Writing – review & editing – BEG, BNM.

**For Citation:** Shulgin A.M., Bulycheva E.G., Belomoina N.M., Klemenkova Z.S. Modified Polyphenylquinoxalines. Surface Energy, Stability in Phosphoric Acid, And Dft Studies for Proton-Conducting Membranes. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(2):249–264. (In Russ.) <https://doi.org/10.31851/S0023291226020083>



## ВВЕДЕНИЕ

Полифенилхиноксалины (ПФХ) – одни из наиболее перспективных гетероциклических систем, в структуре которых 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, наличием 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 их в различных узлах трения [6].

Хорошие пленкообразующие свойства ПФХ и механическая прочность [7] делают их привлекательными для изготовления газоразделительных мембран [8]. Сами по себе ПФХ являются высокотемпературными полимерными диэлектриками. Полигетероарилены, содержащие  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы, широко используются в качестве протонпроводящих 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 протонпроводящие 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 ее влияния на поверхностные и объемные свойства. В рамках исследования с использованием двух моделей расчета поверхностной энергии

(OWRK и vOCG) была проанализирована зависимость  $\gamma$  от вида модификации. Дополнительно оценивалась возможность применения поверхностных параметров растворимости Хансена (HSP) для прогнозирования степени набухания сшитого полимера в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для объяснения наблюдаемых макроскопических эффектов на молекулярном уровне были проведены квантово-химические расчеты 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, нерастворимую в воде. Ее промывали до нейтральной реакции, используя диализный мешок. Полученную массу высушивали на воздухе, затем в вакууме. Термическая обработка СПФХ при  $250^\circ\text{C}$  приводила к получению сшитых структур за счет реакции сульфогрупп (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, дийодметан, 1-бромнафталин,

анилин, 88% водный раствор фенола, бензиловый спирт (все – ч.д.а.).

### Методы исследования

**Получение покрытий.** Растворы ПФХ и СПФХ с  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  (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  $40^\circ\text{C}$ . Для получения сшитых покрытий образцы дополнительно подвергали термообработке при  $220^\circ\text{C}$  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  $120^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в вакууме. Отдельный образец нагревали при  $220^\circ\text{C}$  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  $4000\text{ см}^{-1}$ . Анализ проводили для тонких пленок исходного ПФХ и сшитого ПФХ с добавлением 10 масс. %  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ . 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

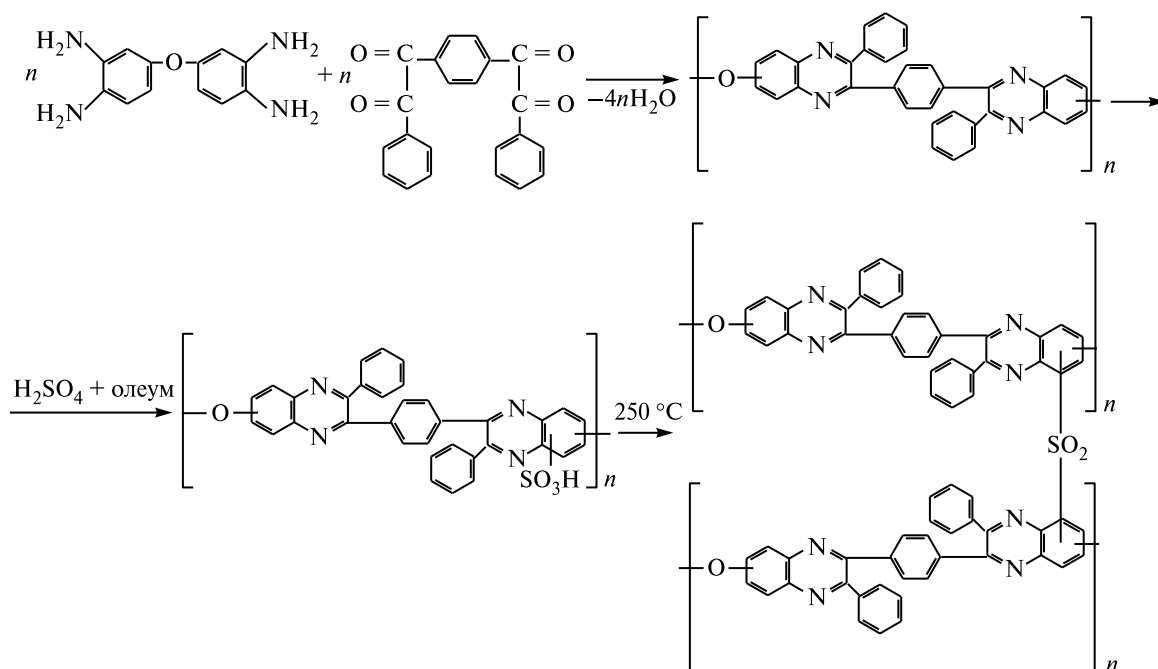


Схема 1

скорости нагревания  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на образцах массой  $\sim 15$  мг.

**Определение поверхностной энергии.** Краевые углы 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  $20^{\circ}\text{C}$ . Дисперсионную и полярную составляющую поверхностной энергии ( $\gamma_{\text{S}}^{\text{d}}$  и  $\gamma_{\text{S}}^{\text{p}}$ ) определяли методом OWRK [20] по линеаризованному уравнению (1). Параметры находили линейной регрессией на основе полученных краевых углов.

$$\frac{\gamma_{\text{L}}(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}}} = \sqrt{\gamma_{\text{S}}^{\text{p}}}\sqrt{\frac{\gamma_{\text{L}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}}} + \sqrt{\gamma_{\text{S}}^{\text{d}}}. \quad (1)$$

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

Для каждой тестовой жидкости измеряли статистический краевой угол  $\theta$  и использовали соотношение (2):

$$\gamma_{\text{L}}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_{\text{L}}^{\text{LW}}\gamma_{\text{S}}^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_{\text{L}}^{\text{+}}\gamma_{\text{S}}^{\text{+}}} + \sqrt{\gamma_{\text{L}}^{\text{-}}\gamma_{\text{S}}^{\text{-}}}\right), \quad (2)$$

где  $\gamma^{\text{LW}}$  – компонента Лифшиц-ван-дер-Вальса,  $\gamma^{\text{+}}$  и  $\gamma^{\text{-}}$  – кислотная и основные компоненты. Поскольку использовали 8 тестовых жидкостей, система уравнений была переопределенной. Параметры  $\gamma_{\text{S}}^{\text{LW}}$ ,  $\gamma_{\text{S}}^{\text{+}}$  и  $\gamma_{\text{S}}^{\text{-}}$  находили методом линейной множественной регрессии. Общую поверхностную энергию рассчитывали, как  $\gamma_{\text{S}}^{\text{TOT}} = \gamma_{\text{S}}^{\text{LW}} + \gamma_{\text{S}}^{\text{AB}}$ , где  $\gamma_{\text{S}}^{\text{AB}} = 2\sqrt{\gamma_{\text{S}}^{\text{+}}\gamma_{\text{S}}^{\text{-}}}$ . 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, диодметан, 1-бромнафталин, анилин, 88% водный раствор фенола, бензиловый спирт. Для модели vOCG использовали те же жидкости, за исключением бензинового спирта.

**Расчет поверхностных параметров растворимости Хансена.** Относительно недавно было предложено эмпирическое выражение [22], позволяющее оценивать межфазное натяжение на границе раздела двух веществ без необходимости использования молярного объема. Расчет основан на HSP и описывается следующим уравнением:

$$\gamma_{12} = \lambda_{\text{D}}(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + \lambda_{\text{P}}(\delta P_1 - \delta P_2)^2 + \lambda_{\text{H}}(\delta H_1 - \delta H_2)^2, \quad (3)$$

где  $\gamma_{12}$  – межфазное натяжение между фазами 1 и 2;  $\delta D_1, \delta P_1, \delta H_1$  и  $\delta D_2, \delta P_2, \delta H_2$  – дисперсионная, полярная

и составляющая водородных связей параметра растворимости Хансена для вещества 1 и вещества 2 соответственно. Коэффициенты  $\lambda_{\text{D}}, \lambda_{\text{P}}, \lambda_{\text{H}}$  равны  $0.947 \times 10^{-8}$ ,  $0.314 \times 10^{-8}$  и  $0.238 \times 10^{-8}$  см соответственно.

Используя это уравнение, а также данные о краевых углах 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 0.5 и 1 масс. %  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ ; сшитые СПФХ с содержанием S 3.7 и 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) ( $\theta$ ) рассчитывали по следующей формуле:

$$\theta = \frac{m_{\text{s}} - m_0}{m_0} \times 100, \quad (4)$$

где  $m_{\text{s}}, m_0$  – 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 расчеты колебательных частот проводили в программе ORCA 6.0.1. Адекватность оптимизированных структур оценивали по отсутствию мнимых частот.

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

Порядок связей рассчитывали по методикам Майера и Малликена в Multiwfn на основе ранее полученных DFT-результатов.

Энергию взаимодействия  $E_{\text{bing}}$  между фрагментами ПФХ и СПФХ с фосфорной кислотой, а также между фрагментами ПФХ и координационным комплексом  $\text{Zr}(\text{AcAc})_2^{\text{+}}$  рассчитывали как разность энергии Гиббса соответствующих оптимизированных комплексов

и отдельных компонентов. Все расчеты  $E_{\text{bing}}$  выполнялись в газовой фазе и без учета BSSE-поправки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Поверхностная энергия

Поскольку целесообразность использования конкретного полимера в качестве мембраны зависит от его физико-химических свойств, в частности, от поверхностной энергии, которая влияет на процессы, протекающие на границе раздела фаз, особое внимание уделяли исследованию данного параметра. Поверхностная энергия мембраны определяет ее 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 путем 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  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ , выполняющего функции наполнителя и сшивающего агента, на поверхностные свойства как несшитого, так и сшитого ПФХ.

Из растворов ПФХ с различным содержанием  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  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  $450^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о достаточно полном удалении растворителя в выбранных условиях (рис. 1).

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 табл. 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.

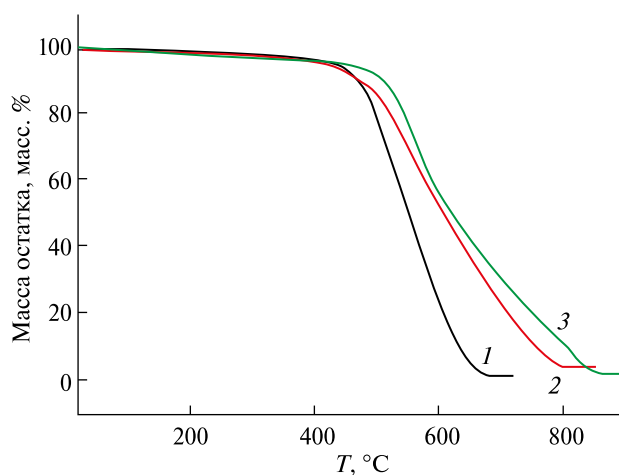


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе образцов ПФХ (1); ПФХ + 0.5%  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  (2); ПФХ + 1%  $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$  (3), прогритых в вакууме 2 ч при  $220^\circ\text{C}$

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

Образец	$\gamma^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^{\text{TOT}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
ПФХ	1.56	41.87	43.43
ПФХ + 0.5% $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$	3.53	39.57	43.10
ПФХ + 0.5% $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ сшитый	2.30	41.10	43.40
ПФХ + 1% $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$	2.50	40.40	42.90
ПФХ + 1% $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ 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  $Zr(AsAc)_4$  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 O и N, в создание узлов сшивки с  $Zr(AsAc)_4$ . Таким образом, введение  $Zr(AsAc)_4$  и последующая сшивка с его помощью незначительно увеличивают полярность наполненного полимера, что, в свою очередь, в некоторой степени способствует улучшению взаимодействия мембраны с фосфорной кислотой.

Другим способом модификации ПФХ является его сульфирование. Процесс сульфирования и исследование полученных образцов были проведены 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/м<sup>2</sup>. 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 vOCG, которая разбивает поверхностную энергию на Лифшиц-ван-Дер-Вальсовую, кислотную и основную. Полученные значения поверхностной энергии

с помощью этой модели показаны в табл. 2. Наличие кислотной составляющей и отсутствие основной составляющей у ПФХ указывают на электроноакцепторную природу данного полимера. Несмотря на наличие потенциально основных атомов (эфирный O, атомы N в ароматических кольцах), модель vOCG 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 ( $y^p = 1.56$  мДж/м<sup>2</sup>), что подтверждает преимущественное взаимодействие мембраны с тестовыми жидкостями за счет дисперсионных взаимодействий.

В случае модификации с помощью  $Zr(AsAc)_4$  наблюдается увеличение кислотной составляющей за счет наличия на поверхности кислотных участков  $Zr^{4+}$  с последующим ее снижением при увеличении концентрации наполнителя. Падение кислотности после термической обработки может быть связано с уменьшением доступности  $Zr^{4+}$  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  $y^+$  с 3.8 мДж/м<sup>2</sup> у исходного ПФХ до 25.0 мДж/м<sup>2</sup> у СПФХ с S 3.7%, отражая присутствие на поверхности  $-SO_3H$ -групп. В то же время отмечен рост основной составляющей  $y^-$  до 0.9 мДж/м<sup>2</sup> и снижение  $y^{LW}$  до 31.1 мДж/м<sup>2</sup>, 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  $y^+$  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 краевых углов 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 табл. 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,

**Таблица 2.** Поверхностная энергия различных образцов ПФХ и СПФХ, рассчитанная с помощью vOCG

Образец	$y^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$y^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$y^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$y^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$y^{TOT}$ , мДж/м <sup>2</sup>
ПФХ	39.7	0.0	3.8	0.0	39.7
ПФХ + 0.5% Zr(AcAc) <sub>4</sub>	39.1	0.0	5.1	0.8	39.9
ПФХ + 0.5% Zr(AcAc) <sub>4</sub> сшитый	40.4	0.1	2.9	1.0	41.4
ПФХ + 1% Zr(AcAc) <sub>4</sub>	39.0	0.0	4.1	0.8	39.8
ПФХ + 1% Zr(AcAc) <sub>4</sub> 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

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.

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(AcAc)<sub>4</sub> приводит к незначительному снижению полярной составляющей, вызывает рост  $\delta_r$  компоненты и одновременному увеличению  $\delta_H$ , 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  $\delta_H$ , 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  $\delta_r$  и/или  $\delta_H$ , 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  $y^P$ .

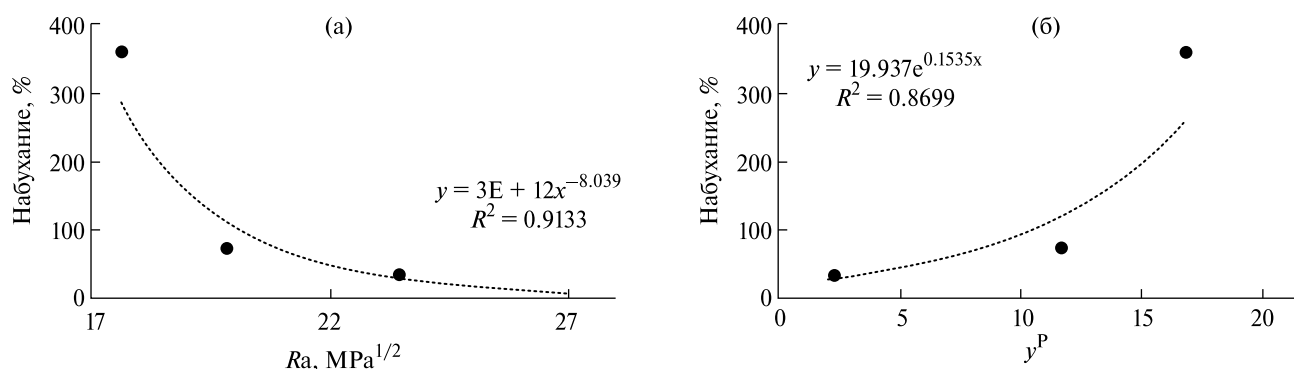
Коэффициент детерминации составляет  $R^2 = 0.9133$  для зависимости набухания от  $R_a$  и  $R^2 = 0.8699$  для зависимости набухания от  $y^P$ . При этом использование  $R_a$  позволяет получить более надежную модель, что ожидаемо, так как данный параметр учитывает больше видов межмолекулярного взаимодействия, чем  $y^P$ . Таким образом, HSP, рассчитанные на основе крайних углов, 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(AcAc)<sub>4</sub> (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 описывалась в литературе ранее [29].

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

Образец	$\delta_D, MPa^{1/2}$	$\delta_P, MPa^{1/2}$	$\delta_H, MPa^{1/2}$	$R_a, MPa^{1/2}$
Фосфорная кислота	14.7	18.6	26.8	
ПФХ	20.0	9.3	7.1	24.3
ПФХ + 0.5% $Zr(AsAc)_4$	20.1	8.8	8.2	23.6
ПФХ + 0.5% $Zr(AsAc)_4$ сшитый	20.1	7.9	9.0	23.4
ПФХ + 1% $Zr(AsAc)_4$	19.9	8.2	9.9	22.4
ПФХ + 1% $Zr(AsAc)_4$ 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



**Рис. 2.** Зависимость набухания от  $R_a$  (а) и зависимость набухания от  $y^P$  (б)

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.

Однако при более детальном анализе спектров можно наблюдать косвенные признаки координационного взаимодействия. Наиболее устойчивым является сдвиг полосы в области  $756\text{ см}^{-1}$ , характерной для внеплоскостных колебаний  $C-N$  в ароматических кольцах, к  $765\text{ см}^{-1}$ . Этот сдвиг на  $9\text{ см}^{-1}$  может быть вызван повышением жесткости сопряженной системы, возникающей при взаимодействии ароматического кольца с координационно активным центром. В области  $3200-2800\text{ см}^{-1}$  наблюдается исчезновение пика при  $2983\text{ см}^{-1}$  в сшитом образце, который соответствует валентным  $C-N$  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  $\pi$  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 поделенной 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  $Zr(АсАс)_4$  (10 масс. %) недостаточна для накопления эффектов, заметных на фоне интенсивных колебаний полимера; координация приводит к 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 жестких и мягких кислот и оснований (HSAB) [31], ион  $Zr^{4+}$  является типичной жесткой кислотой Льюиса и, следовательно, обладает высоким

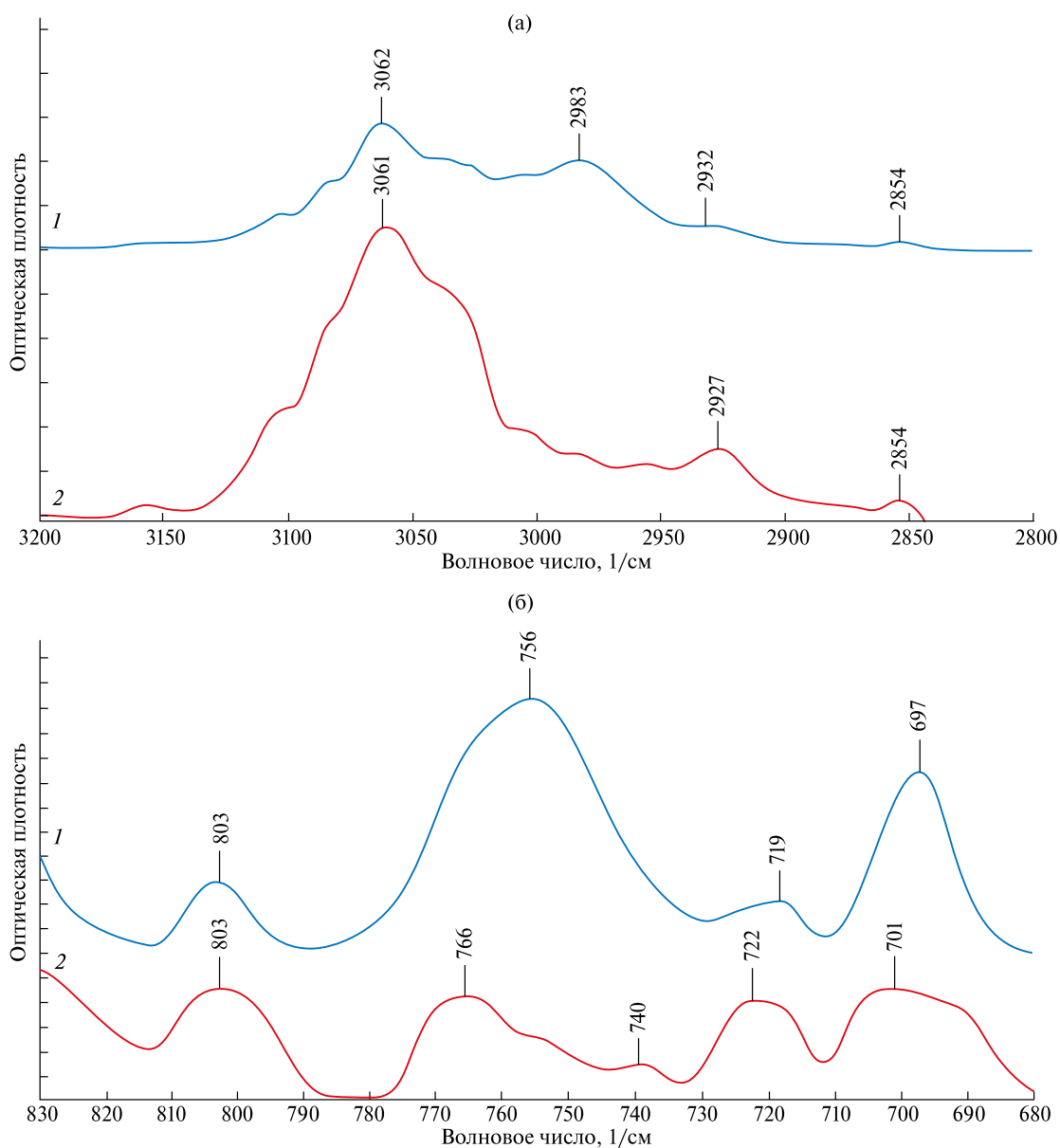


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПФХ (1), сшитого ПФХ (2)

сродством к жестким 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 сопряженных системах, что проявляется в виде умеренных сдвигов частот в ИК-спектрах.

### DFT

Поверхностные и объемные 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).

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. 4б) 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 vOCG: 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  $E_{\text{bing}}$  между фрагментами полимера и фосфорной кислотой.

Расчеты методом DFT выявили значительное увеличение дипольного момента ( $\mu$ ) повторяющегося звена после сульфирования. Величина  $\mu$  для СПФХ составила 5.28 D, что приблизительно в 2.3 раза больше значения для исходного звена (2.31 D). Этот результат является прямым следствием введения высокополярной сульфогруппы ( $\text{HSO}_3^-$ ), 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 равновесности 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 вычислением 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  $\text{HSO}_3^-$ -группы. Оптимизированные структуры комплексов показаны на рис. 5.

Энергия взаимодействия рассчитывалась следующим образом:

$$E_{\text{bing}} = G_{\text{complex}} - G_{\text{polymer}} - G_{\text{acid}}, \quad (5)$$

где  $G$  — энергия Гиббса соответствующей оптимизированной структуры.

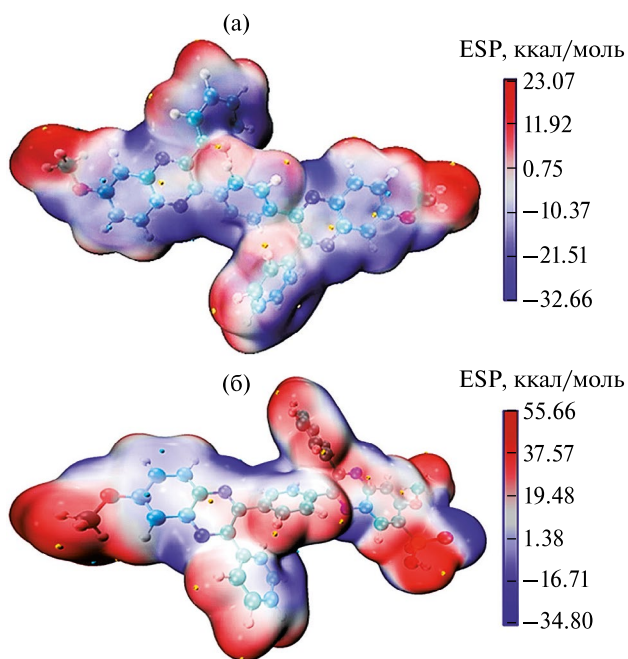


Рис. 4. ESP-карты для ПФХ (а), СПФХ (б)

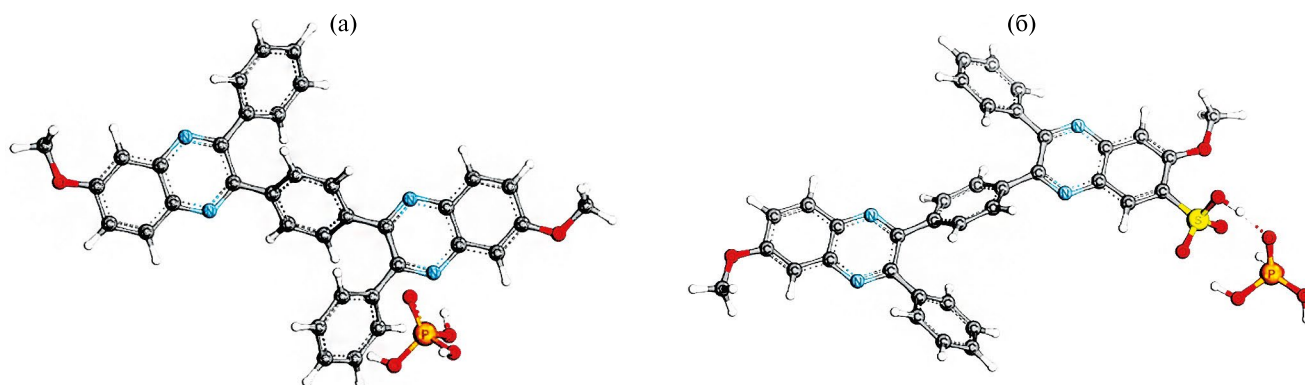


Рис. 5. Оптимизированные комплексы с фосфорной кислотой: ПФХ (а), СПФХ (б)

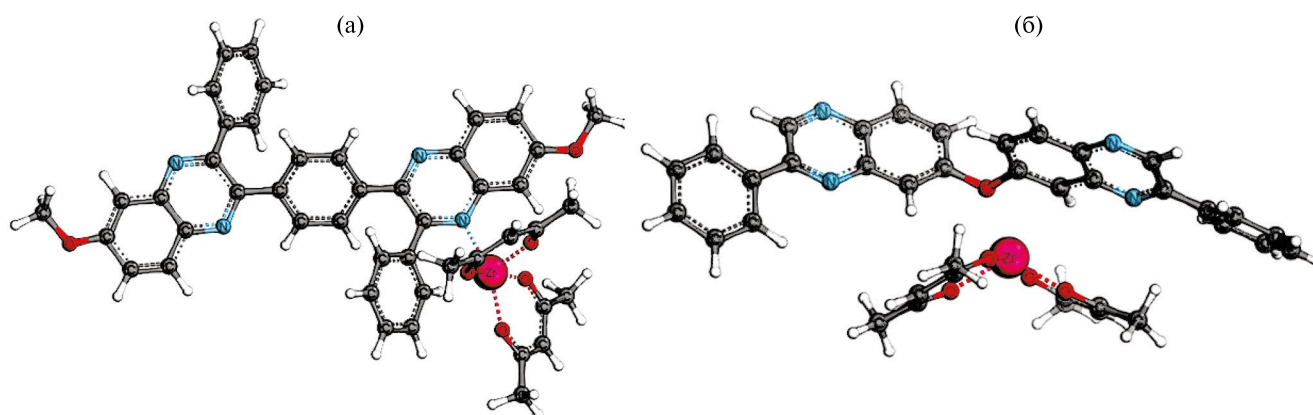


Рис. 6. Модельные комплексы ПФХ с  $Zr(AsAc)_2^{2+}$  координация через атом N (а), через атом O (б)

Энергия связи  $E_{\text{bing}}$  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 счет образования одной водородной связи между атомом водорода  $H_3PO_4$  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 сульфогруппы и кислородом фосфорной кислоты. Помимо увеличения числа водородных связей, энергия отдельной связи может быть выше: это связано с тем, что кислород в сульфогруппе несет 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  $E_{\text{bing}}$  хорошо согласуются с экспериментальными результатами: при введении

$\approx 3.7$  масс. % серы наблюдается двукратное увеличение степени набухания по сравнению с образцом, шитым  $Zr(AsAc)_4$ . При дальнейшем увеличении содержания сульфогруппы 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 (Майера и Малликена) и энергия взаимодействия  $E_{\text{bing}}$  для модельных комплексов. Для расчета взаимодействия между ПФХ и  $Zr(AsAc)_2^{2+}$  были использованы укороченные модельные структуры ПФХ. Комплексы ПФХ и  $Zr(AsAc)_2^{2+}$  показаны на рис. 6.

С одной стороны, такое упрощение позволяет существенно снизить ресурсоемкость DFT-расчетов, 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 табл. 4.

**Таблица 4.** Порядок связи и  $E_{\text{bing}}$  для комплексов ПФХ с Zr

	Порядок связей Майера	Порядок связи по Малликену	$E_{\text{bing}}$ , кДж/моль
ПФХ–О–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 расчет 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  $Zr(\text{AcAc})_4$  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  $Zr(\text{AcAc})_4$  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  $Zr(\text{AcAc})_4$  предлагает эффективную стратегию для контроля стабильности мембран в рабочих условиях.

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

### 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 // *Высокомолекулярное соединение*. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227–241.
3. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Брума М.* Модифицированные фенилхиноксалинсодержащие полимеры и материалы на их основе // *Высокомолекулярное соединение*. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1426–1447.
4. *Локшин Б.В., Силинг М.И., Беломоина Н.М. и др.* Кинетика образования 2,3-дифенилхиноксалина // *ДАН*. 1986. Т. 289. №2. С. 370–373.
5. *Кузаев А.И., Коршак В.В., Кронгауз Е.С. и др.* Исследование реакции образования полифенилхиноксалинов методом гель-проникающей хроматографии // *Высокомолекулярное соединение*. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 396–403.
6. *Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П. и др.* Влияние температуры трения на строение поверхностного слоя и износостойкость АСП на основе полифенилхиноксалинов // *Трение и износ*. 1986. Т. 7. № 1. С. 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. и др.* Транспортные свойства полифенилхиноксалинов // *Высокомолекулярное соединение*. А. 2006. № 48. С. 933–938.

9. *Rikukawa M., Sanui K.* Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers // *Prog. Polym. 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. и др.* Успехи в области создания протонпроводящих полимерных электролитных мембран // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. № 5. С. 515–527.
13. *Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. et al.* 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. и др.* Сульфированные полифенилхиноксалины: синтез, термическая стабильность и протонная проводимость // *Высокомолек. соед. С.* 2020. Т. 62. № 2. P. 228–236.
16. *Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г. и др.* Модификация сульфированного полифенилхиноксалина катионами щелочных и щелочноземельных металлов // *ДАН.* 2016. Т. 466. № 4. С. 440–443.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565216040149>
17. *Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г. и др.* Иономеры на основе сульфированных полифенилхиноксалинов: синтез и свойства в растворе и блоке // *Высокомолек. соед. Б.* 2020. Т. 62. № 6. С. 416–424.  
<https://doi.org/10.31857/S230811392006011X>
18. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H.R. et al.* 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 M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O. et al.* Novel composite Zr/PBI–O–PhT membranes for HT–PEFC applications // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. V. 4. P. 481–492.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.57>
20. *Georgiev G.A., Balushev S., Eftimov P. et al.* 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. et al.* 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. и др.* Новый тип иономеров на основе сульфированных полифенилхиноксалинов // *ДАН.* 2014. Т. 458. № 4. С. 426–429.
27. *Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Васильев В.Г. и др.* Особенности структурообразования сульфированных полифенилхиноксалинов в растворе и в твердом состоянии // *ДАН.* 2016. Т. 471. № 3. С. 317–320.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565216330173>
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>

29. *Kim S., Swartz J.L., Sala O. et al.* 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. et al.* 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>

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шульгин Антон Михайлович – мл. науч. сотр.,  
Институт элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Москва, Российская Федерация  
E-mail: antonshulgin2017@yandex.ru  
<http://orcid.org/0009-0009-9198-9873>

Булычева Елена Георгиевна – канд. хим. наук;  
ст. науч. сотр., Институт элементоорганических сое-  
динений имени А.Н. Несмеянова Российской акаде-  
мии наук, Москва, Российская Федерация  
E-mail: bhel@list.ru  
<http://orcid.org/0000-0003-1690-1260>

Беломоина Наталия Михайловна – канд. хим. наук;  
ст. науч. сотр., Институт элементоорганических сое-  
динений имени А.Н. Несмеянова Российской акаде-  
мии наук, Москва, Российская Федерация  
E-mail: bel@ineos.ac.ru  
<http://orcid.org/0000-0003-3471-1006>

Клеменкова Зинаида Сергеевна – науч. сотр., Ин-  
ститут элементоорганических соединений имени  
А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Мо-  
сква, Российская Федерация  
E-mail: zklem@ineos.ac.ru

## ABOUT THE AUTHORS

Shulgin, Anton M. – Research Assistant,  
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Com-  
pounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian  
Federation  
E-mail: antonshulgin2017@yandex.ru  
<http://orcid.org/0009-0009-9198-9873>

Bulycheva, Elena G. – Cand. Sci. (Chemistry); Senior  
Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoe-  
lement Compounds, Russian Academy of Sciences, Mos-  
cow, Russian Federation  
E-mail: bhel@list.ru  
<http://orcid.org/0000-0003-1690-1260>

Belomoina, Natalia M. – Cand. Sci. (Chemistry); Senior  
Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoe-  
lement Compounds, Russian Academy of Sciences, Mos-  
cow, Russian Federation  
E-mail: bel@ineos.ac.ru  
<http://orcid.org/0000-0003-3471-1006>

Klemenkova, Zinaida S. – Research Officer,  
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Com-  
pounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian  
Federation  
E-mail: zklem@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 12.11.2025  
После доработки 17.12.2025  
Принята к публикации 24.12.2025

Received November 12, 2025  
Revised December 17, 2025  
Accepted December 24, 2025