

УДК 547.792+547.47

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., заведующий кафедрой, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: raskulova@list.ru

Лебедева Оксана Викторовна,

к.х.н., доцент, Иркутский национальный исследовательский технический университет,
e-mail: lebedeva@istu.edu

Кулшреста Вайбхав,

Ph. D., Scientist, Scientist of CSIR-Centre Salt & Marine Chemicals Research Institute, India,
e-mail: vaibhavphy@gmail.com

ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Raskulova T.V., Lebedeva O.V., Kulshrestha V.

THERMO-OXIDATIVE STABILITY OF PROTON-EXCHANGE MEMBRANES BASED ON STYRENE SULPHIC ACID AND N-VINYLMIDAZOLE COPOLYMERS

Аннотация. Методом ДСК исследована термоокислительная устойчивость новых сополимеров стиролсульфокислоты и N-винилимидазола, полученных методом радикальной сополимеризации в растворе ДМФА в атмосфере аргона.

Ключевые слова: протонпроводящие мембраны, радикальная сополимеризация, стиролсульфокислота, N-винилимидазол.

Abstract. The differential scanning calorimetry (DSC) thermooxidative stability of new copolymers of styrene-sulfonic acid and N-vinylimidazole obtained by radical copolymerization in a DMF solution in an argon atmosphere has been studied.

Keywords: proton-conducting membranes, radical copolymerization, styrene sulfonic acid, N-vinylimidazole.

Одним из важнейших показателей, определяющих возможность эксплуатации твердополимерных топливных элементов, является температурный интервал работы. Он, в свою очередь, зависит от термической устойчивости полимерной мембраны, которая является неотъемлемой частью топливного элемента [1]. При разработке новых ионообменных мембран их термические свойства должны быть изучены наряду с показателями электропроводности.

В рамках данной работы нами была исследована устойчивость к термоокислительной деструкции новых сополимеров стиролсульфокислоты (ССт) и N-винилимидазола (ВИМ), полученных методом радикальной сополимеризации в растворе ДМФА при температуре 70°C в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 6 часов. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 1 % от общей массы мономеров. На основе синтезированных сополимеров ССт–ВИМ с использованием щавелевой кислоты в качестве сшивающего агента и поливинилового спирта (ПВС) в качестве пленкообразователя получены ионообменные мембраны, характеризующиеся значениями удельной электропроводности вплоть до $1,3 \cdot 10^{-1}$ См/см. Термический анализ образцов проводили на синхронном термическом анализаторе «STA 449 Jupiter» фирмы «Netzsch» при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин. Масса образцов со-

ставляла 5-7 мг. В ходе всех экспериментов осуществляли контроль качественного и количественного состава газовых продуктов термоллиза с помощью квадрупольного масс-спектрометра «Aelos».

На кривых термограмм сополимера ССт-ВИМ (рис. 1) имеются характерные отрезки, которые соответствуют различным стадиям разложения образца. Установлено, что в интервале температур от 50 до 100 °С происходит выделение физически сорбированной воды (потеря массы образца 12 %) без деструкции сополимера, о чем свидетельствует сигнал квадрупольного масс-спектрометра по соответствующему массовому числу ($m/z=18$).

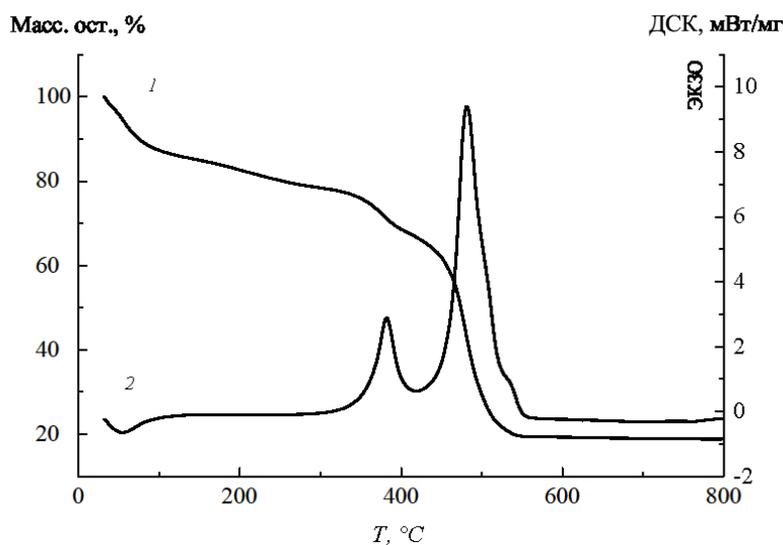


Рисунок 1 – Кривые ДСК сополимера ССт–ВИМ (состав исходной смеси 50:50 % масс.)

При температуре 100–290 °С потеря массы образца составляет 20 %, при этом наблюдается выделение низкомолекулярных соединений с $m/z=2, 12, 13, 14, 15, 16, 26, 27$, которые соответствуют отрыву от полимера водорода, метильного радикала, метана, нитрильных фрагментов.

Интенсивная термодеструкция происходит в диапазоне 290-380 °С с потерей массы на 30 %. На этой стадии происходит отрыв имидазольного и бензольного фрагментов полимера ($m/z=68, 76$) с последующим окислением продуктов распада до метана, аммиака, воды, оксидов азота, углерода и серы ($m/z=16, 17, 18, 30, 44, 46, 64$). В интервале температур 380-480 °С наблюдается интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся потерей массы образцом на 80 %. Данный эффект обусловлен полным выгоранием углеродного скелета с выделением, преимущественно, углекислого газа, воды и метана, о чем свидетельствуют сигналы по соответствующим массовым числам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванчев, С.С.** Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, модифицирование, структура, свойства / С. С. Иванчев, С. В. Мякин. // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 2. – С. 117.