

**Коноваленко Алексей Андреевич,**

студент, Иркутский национальный исследовательский технический университет,

e-mail: alexei.konovalenko@yandex.ru

**Малахова Екатерина Александровна,**

аспирант, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: ekaterina.zy-zy@lmail.ru

**Раскулова Татьяна Валентиновна,**

д.х.н., зав. кафедрой, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: raskulova@list.ru

**Позидаев Юрий Николаевич,**

д.х.н., профессор, Иркутский национальный исследовательский технический университет,

e-mail: pozhid@istu.edu

**МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО  
ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ВИНИЛХЛОРИДОМ И ПОЛИ[N,N'-БИС  
(3-СИЛСЕСЕКВИОКСАНИЛПРОПИЛ)ТИОКАРБАМИДА]**

Konovalenko A.A., Malakhova E.A., Raskulova T.V., Pozhidaev Yu.N.

**MEMBRANES ON THE BASIS OF COPOLYMER OF VINYL GLYCIDYL  
ETHER OF ETHYLENE GLYCOL WITH VINYL CHLORIDE AND POLY[N,N'-BIS  
(3-SILSESQUIOXANYLPROPYL)THIOCARBAMIDE]**

**Аннотация.** Получены протонпроводящие мембраны на основе сополимеров винилглицидилового эфира этиленгликоля с винилхлоридом и поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамида]. Мембраны обладают термостойкостью до 260 °С. Наиболее стабильными при работе в электрохимической ячейке были мембраны, полученные при температуре сшивки 80 °С. В интервале температур 30-80 °С допированные фосфорной кислотой мембраны характеризуется значениями удельной проводимости 3,52-4,88 мСм/см, энергии активации протонного переноса 5,5 кДж/моль, ионообменной емкости 2,5 мг-экв/г, водопоглощения от 5 до 41 %.

**Ключевые слова:** композитные мембраны, протонная проводимость, ионообменная емкость, термическая стабильность, энергия активации.

**Abstract.** Proton-conducting membranes based on ethylene glycol vinyl glycidyl ether copolymers with vinyl chloride and poly[N,N'-bis(3-silsesquioxanylpropyl)thiocarbamide] were obtained. Membranes have a heat resistance up to 260 °C. The most stable, when operating in an electrochemical cell, were membranes obtained at a crosslinking temperature of 80 °C. Phosphoric acid doped membranes in the temperature range of 30-80 °C is characterized: by the values of specific conductivity 3,52-4,88 mS/cm, the proton transfer activation energy 5,5 kJ/mol, ion exchange capacity 2,5 mg-equiv/g, water absorption from 5 to 41%.

**Keywords:** composite membranes, proton conductivity, ion exchange capacity, thermal stability, activation energy.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области разработки ионообменных материалов для водородно-воздушных топливных элементов являются исследования по синтезу и изучению свойств композитных мембран [1, 2].

Нами осуществлен синтез протонпроводящих мембран в результате золь-гель процесса с участием сополимеров винилглицидилового эфира эти-

ленгликоля с винилхлоридом (ВЭГ-ВХ) и N,N'-бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамида (БТМ), а также исследованы физико-химические характеристики полученных мембран.

Состав полученных мембран подтвержден методами ИК спектроскопии и элементного анализа. Методами ТГ и ДСК исследована устойчивость к термоокислительной деструкции базовых сополимеров ВЭГ-ВХ и мембран ВЭГ-ВХ/БТМ при нагревании на воздухе.

Для сополимера ВЭГ-ВХ в интервале 40-100 °С выделяется физически адсорбированная вода (потеря массы 8,0 %) без его деструкции, что соответствует эндотермическому эффекту на кривой ДСК. При температурах 100-240 °С потеря массы образца сополимера составила 30%. Интенсивная термодеструкция происходит в диапазоне 240-340 °С с потерей массы до 70 %, сопровождающаяся экзотермическим эффектом. Далее, в интервале температур 340-550 °С наблюдается интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся потерей массы до 95 %.

Мембраны ВЭГ-ВХ/БТМ обладают термостойкостью до 260 °С. Характер их термического разложения отличается от деструкции исходного сополимера. Потеря массы мембран при 300 °С составила 40 %. При температуре 420 °С происходит выгорание органической основы композита, а остаток представляет собой диоксид кремния. Высокая термостойкость синтезированных мембран связана с присутствием в их составе силсесквиоксановых фрагментов.

Химическая активация мембран осуществлена растворами ортофосфорной кислоты 9 моль/л.

Анализ годографов импеданса допированных ортофосфорной кислотой мембран показал, что с ростом температуры от 30 до 80 °С наблюдается повышение удельной электропроводности от 3,52 до 4,88 мСм/см. Энергия активации протонного переноса составляет 5,5 кДж/моль, ионообменная емкость 2,5 мг-экв/г. Невысокое водопоглощение мембран (от 5 до 41 %) определяется присутствием в их составе сшитого кремнийорганического полимера. Однако, с ростом температуры, этот показатель существенно повышается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№18-08-00718, № 18-58-45011).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094-1111.
2. Malahova E.A., Chernigovskaya M.A., Raskulova T.V. Newproton-conductive membranes for fuel cells based on hybrid composites // Procedia Engineering. 2015. V. 113. P. 441-445.