

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., зав. 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

Kulshrestha V.,

Ph.D., Scientist, Scientist of CSIR-Centre Salt & Marine Chemicals Research Institute, India,

e-mail: vaibhavphy@gmail.com

ПРОТОНООБМЕННЫЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

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

PROTON-EXCHANGE HYBRID MEMBRANES BASED ON POLYORGANESILSESQUIOXANES

Аннотация. Получены гибридные композиционные мембраны на основе сополимеров винилглицидилового эфира этиленгликоля с винилхлоридом, содержащих блоки полисилсесквиоксанов. Мембраны характеризуются высокой протонной проводимостью до $4.88 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$.

Ключевые слова: гибридные мембраны, сополимеры, полисилсесквиоксаны, протонная проводимость.

Abstract. Hybrid composite membranes based on copolymers of vinyl glycidyl ether of ethylene glycol and vinyl chloride containing blocks of polysilsesquioxanes were obtained. The membranes are characterized by high proton conductivity up to $4.88 \times 10^{-3} \text{ Sm cm}^{-1}$.

Keywords: hybrid membranes, copolymers, polysilsesquioxane, proton conductivity.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области разработки ионообменных материалов являются исследования по синтезу и изучению свойств гибридных мембран [1]. Это определяется широкими возможностями влияния на транспортные свойства, селективность, механическую и химическую стабильность мембран путем введения дополнительных компонентов в их структуру.

Для формирования гибридных мембран успешно используются кремнийорганические соединения, в том числе, представляющие собой полисилсесквиоксаны [2]. Гибридные мембраны на основе кремнийорганических прекурсоров нерастворимы в воде и органических растворителях, демонстрируют высокую термическую стабильность и подходят для использования как в низко-, так и в высокотемпературных топливных элементах.

Целью данной работы являлся синтез протонпроводящих мембран на основе сополимеров винилглицидилового эфира этиленгликоля (ВГЭ) с винилхлоридом (ВХ) и кремнийорганических карбофункциональных прекурсоров: *N,N'*-бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамида (БТМ), 2-([триэтоксисилпропил]амино)пиридина (ТЭАП).

Ионообменные мембраны получали в результате гидролитической поликонденсации БТМ или ТЭАП в присутствии сополимеров винилглицидилового эфира этиленгликоля с винилхлоридом в водно-спиртовых растворах в отсутствие катализатора при соотношении кремнийорганический мономер : сополимер = 1 : (4-8).

Кремнийорганические продукты такого процесса представляют собой растворимую смесь полиорганосилсесквиоксанов, в основном, линейной структуры, с большим количеством концевых силанольных групп.

Состав полученных мембран на основе гибридных композитов подтверждали методами ИК спектроскопии и элементного анализа. В ИК спектрах мембран присутствуют полосы валентных колебаний связей Si-O-C и Si-O-Si, валентных и деформационных колебаний эпоксидного кольца, тиокарбамидного (ВГЭ-ВХ/БТМ) и аминопиридинового (ВГЭ-ВХ/ТЭАП) фрагментов.

Протонная проводимость мембран определяется наличием в составе кремнийорганических прекурсоров азотсодержащих фрагментов, а также формированием в структуре композитов наноблоков полисесквиоксанов. С целью улучшения транспортной активности, гибридные мембраны подвергались допированию 9 М раствором ортофосфорной кислоты в течение 24 ч. Допирование мембран ортофосфорной кислотой приводит к появлению в ИК спектрах широкой полосы в области $2000-2500\text{ см}^{-1}$, характерной для водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, что может служить подтверждением образования кислотно-основных комплексов между атомами азота мембран и H_3PO_4 . Анализ годографов импеданса исследуемых мембран показал, что в интервале температур от 30 до 80 °С они характеризуются высокой удельной электропроводностью. При этом мембраны ВГЭ-ВХ/БТМ демонстрируют более высокую протонную проводимость в сравнении с мембранами ВГЭ-ВХ/ТЭАП (таблице 1), что согласуется с содержанием в них азота и степенью их допирования фосфорной кислотой.

Таблица 1

Водопоглощение, ионообменная емкость, удельная электропроводность и энергия активации протонного переноса гибридных мембран

| Мембрана | T, °C | Водопоглощение, % | Ионообменная емкость, мг-экв/г | Удельная электропроводность, См см ⁻¹ | Энергия активации, (E _A), Дж/моль |
|-------------|-------|-------------------|--------------------------------|--|---|
| ВГЭ-ВХ/БТМ | 30 | 5.0 | 2.5 | 3.52×10^{-3} | 5.5 |
| | 80 | 40.9 | 5.4 | 4.88×10^{-3} | |
| ВГЭ-ВХ/ТЭАП | 30 | 6.8 | 1.6 | 1.19×10^{-3} | 15.11 |
| | 80 | 60.8 | 4.8 | 2.89×10^{-3} | |

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 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. Lee J.-W, Yi C.-W, Kim K. Phosphoric acid-doped SDF-F/poly(VI-co-MPS)/PTFE membrane for a high temperature proton exchange membrane fuel cell // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011. V. 32. № 6. P. 1902-1906.