

УДК 547.822.6 : 547.564.12 : 691.175.743

Смоличева Оксана Александровна,

магистрант, Ангарский государственный технический университет

e-mail: lina.smolicheva@yandex.ru

Черниговская Марина Алексеевна,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива», ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет, e-mail: pm888@mail.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология топлива», ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет, e-mail: raskulova@list.ru

## ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Smolicheva O.A., Chernigovskaya M.A., Raskulova T.V.*

### ION EXCHANGE MATERIALS BASED ON INDUSTRIAL POLYVINYLCHLORIDE

**Аннотация.** В статье рассмотрена возможность модификации поливинилхлорида ароматическими сульфокислотами с целью получения протонпроводящих мембран для топливных элементов.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, ароматические сульфокислоты, протонная проводимость, топливные элементы.

**Abstract.** The possibility of modifying polyvinyl chloride with aromatic sulfonic acids in order to obtain proton-conducting membranes for fuel cells was discussed.

**Keywords:** polyvinylchloride, aromatic sulfonic acid, proton conductivity, fuel cells.

Одним из направлений использования полимерных материалов является получение на их основе ионообменных материалов для использования в качестве мембран в топливных элементах. Отличительной особенностью таких материалов от обычных полимеров является наличие в их составе протонпроводящих функциональных групп, например, сульфогруппы.

Введение протонпроводящей группы в состав материала путем предварительной модификации одного из мономеров является технически сложным решением и зачастую предполагает многостадийность производства [1]. Поэтому интерес представляют протонпроводящие материалы, которые могут быть получены путем физической или химической модификации готовой полимерной основы.

В качестве базы для мембраны большой интерес представляют промышленные полимеры, такие как поливинилхлорид (ПВХ), а также различные сополимеры на их основе. Они обладают хорошей пластичностью, устойчивостью в различных средах, способны выдерживать температуры до 100 °С без потери механической прочности, а также зачастую отличаются сравнительной простотой получения, и, как следствие, низ-

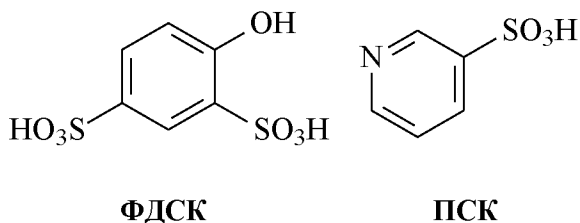
кой стоимостью. Это, в свою очередь, позволяет существенно снизить стоимость конечной мембраны по сравнению с классическими перфторированными мембранами [2].

Основными способами модификации материалов на основе ПВХ являются обработка их хлорсульфоновой кислотой [3, 4], а также проведение сополимеризации с мономерами, содержащими в своем составе кислотные группы, например, полиакриловую кислоту [5], различные производные пиразола, пиридинов, пиррола и т.д. [6, 7].

Однако такие способы получения мембран предполагают наличие дополнительных стадий, использование дорогостоящих или высокоопасных реагентов, что усложняет процесс их производства. Альтернативным методом получения мембран на основе данных полимеров может являться приготовление механической смеси готового полимера и модификатора, содержащего протонпроводящие группы. В качестве таких модификаторов могут быть использованы ортофосфорная кислота [8], диоксид кремния, фосфорно-вольфрамовая кислота [9], различные сульфокислоты [10].

В рамках данной работы нами были проведены исследования по оценке возможности получения протонпроводящих мате-

риалов на основе суспензионного поливинилхлорида (ПВХ). В качестве модификаторов были использованы 2,4-фенолдисульфокислота (ФДСК) и 3-пиридинсульфокислота (ПСК):

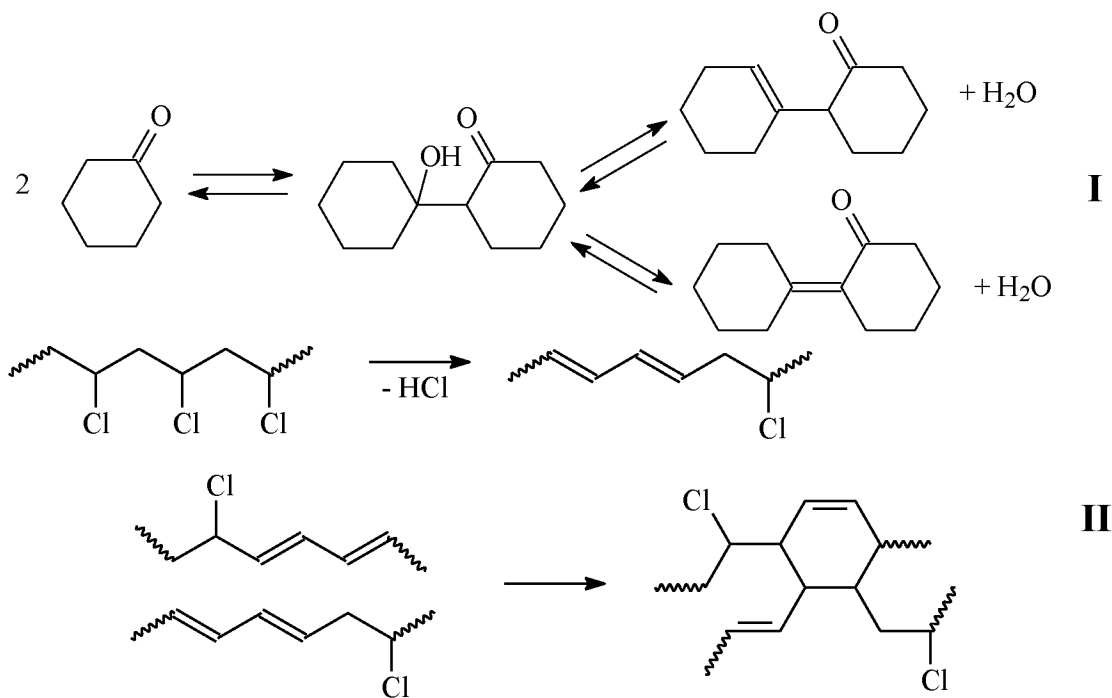


Образцы мембран получали двумя методами – поливом и прессованием. Для формирования мембраны методом полива вводили твердую сульфокислоту (ФДСК или ПСК) в 15 %-ный раствор ПВХ в циклогексаноне. Затем из полученного раствора формировали пленку методом полива. Пленки, содержащие ФДСК, дополнительно подвергали промывке в этиловом спирте с целью удаления из их состава низкомолекулярных соединений, остающихся на поверхности пленки.

Для формирования мембраны методом прессования навеску твердой сульфокислоты и ПВХ измельчали до мелкодисперсного состояния, вносили в форму для изготовления таблеток и подвергали прессованию при нагрузке 10000 кг в течение 72 часов.

Состав полученных образцов определяли по данным элементного анализа (по содержанию атомов хлора и серы). Элементный анализ проводили на газоанализаторе «Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series». Строение мембран характеризовали методом ИК-спектроскопии, ИК спектры регистрировали на спектрометре «Bruker IFS-25». Протонную проводимость определяли методом комплексного импеданса на импедансметре «Z-500PX» фирмы «Elins» (режим – изотермический, 5000-500000 Гц, 25 °С, относительная влажность – 75 %).

Мембраны на основе ПВХ и СК представляют собой гетерогенные эластичные пленки белого (для ПСК) или темно-коричневого цвета (для ФДСК). Пленки ПВХ-ПСК хорошо растворяются в циклогексаноне, бензоле и толуоле. Пленки на основе ПВХ-ФДСК являются нерастворимыми. Темно-коричневая окраска и отсутствие растворимости в стандартных растворителях для мембран на основе ПВХ-ФДСК могут быть связаны с протеканием реакций конденсации растворителя (циклогексанона) [11] или дегидрохлорирования и конденсации ПВХ [12] в присутствии сильных кислот (в данном случае, ФДСК) по схемам I и II, соответственно:



Данные о составе полученных мембран представлены в таблице 1. По данным элементного анализа в составе пленок, получен-

ных из раствора, наблюдается увеличение доли ПВХ по сравнению с исходной смесью. Это может быть связано с низкой раствори-

мостью кислоты (ФДСК или ПСК) в циклогексаноне. Это подтверждается тем, что состав образца, полученного методом прессования, соответствует составу исходной смеси.

По данным ИК-спектроскопии во всех полученных образцах наблюдаются полосы поглощения в области 800-600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для связи C-Cl, в области 1165-1150  $\text{см}^{-1}$  и 1355-1340  $\text{см}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{SO}_3\text{H}$ . Помимо этого, в образцах на осно-

ве ПВХ-ПСК наблюдается группа колебаний в области 1500  $\text{см}^{-1}$ , характерная для пиридинового кольца ПСК. В ИК-спектре образцов на основе ПВХ-ФДСК наблюдаются полосы поглощения в области 1400-1100  $\text{см}^{-1}$ , характерные для фенольной группы ФДСК, а также группа полос в области 1650-1580  $\text{см}^{-1}$ , которая может свидетельствовать об образовании сопряженных C=C-связей по схемам I и II.

Таблица 1 – Состав мембран на основе ПВХ

№ образца	Сульфокислота (СК)	Способ получения	Состав исходной смеси, мол. дол.		Содержание по данным элементного анализа масс. д.		Состав конечной мембраны, мол. дол.	
			ПВХ	СК	Cl	S	ПВХ	СК
1	ПСК	в растворе	0,500	0,500	0,326	0,086	0,774	0,226
2	ПСК	в растворе	0,800	0,200	0,401	0,059	0,859	0,141
3	ПСК	прессование	0,800	0,200	0,347	0,078	0,800	0,200
4	ФДСК	в растворе	0,800	0,200	0,407	0,072	0,911	0,089

Протонная проводимость образцов варьируется от  $2,4 \cdot 10^{-4}$  до  $3,8 \cdot 10^{-4}$  См/см. При этом, образцы на основе ПВХ-ПСК обладают в целом более высокой проводимостью, чем образцы на основе ПВХ-ФДСК.

Таким образом, нами были получены полимерные материалы на основе ПВХ и сульфокислот. Доказано, что данные материалы обладают протонной проводимостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fluorocarbon vinyl ether polymers [Текст]: Патент US 3 282 875 / Connolly D.J., Franklin W.; патентообладатель E.I. du Pont de Nemours and Company, заявл. 22.07.1964. / опубл. 01.11.1966. – 6 с.
2. Орхокова, Е.А. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида / Е.А. Орхокова // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6. – № 2. – С. 15-22.
3. Протонпроводящие полимерные мембраны и способ их получения [Текст]: Патент RU 2 643 960 C1 / Шаглаева Н.С., Мултуев В.П., Мултуев П.В.; патентообладатель ФГБОУ ВО «ИРНТУ», заявл. 12.10.2016. / опубл. 06.02.2018. – 9 с.
4. Allan, J. The sulfonation of polyvinyl chloride: Synthesis and characterization for proton conducting membrane applications / J. Allan, L. Prest, E.B. Easton // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 489. – pp. 175-182.
5. Fahmya, A. Polyvinyl chloride membranes grafting with polyacrylic acid via arplasma treatment / A. Fahmya, M. Abu-Saied, N. Morgan, W. Qutop, H. Abdelbary // Al-Azhar Bulletin of Science. – 2019. – Vol. 30. – № 1. – pp. 81-89.
6. Shaglaeva, N.S. Proton-conducting membranes based on modified poly(vinyl chloride) / N.S. Shaglaeva, R.G. Sultangareev, E.A. Orkhokova, G.F. Prozorova, G.V. Dmitrieva, A.S. Dambinova, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev // Petroleum Chemistry. – 2011. – Vol. 51. – pp. 620-625.
7. Ogura, K. Electrical conductivity of poly(vinyl chloride) obtained by photodehydrochlorination from laminated poly(vinyl chloride) / polypyrrole films / K. Ogura, K. Kisaka, H. Furukawa // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 1995. – Vol. 33 – № 8 – pp. 1375-1380.
8. Mohy Eldin, M.S. Novel acid-base poly vinyl chloride-doped ortho-phosphoric acid membranes for fuel cell applications / M.S. Mohy Eldin, M.A. Abu-Saied, A.A. Elzatahry, K.M. El-Khatib, E.A. Hassan, M.M. El-Sabbah

// International journal of electrochemical science. 2011. – Vol. 6. – pp. 5417-5429.

9. Gaurav, K. Novel proton exchange membranes based on PVC for microbial fuel cells (MFCs) / K. Gaurav, R. Singh, B.K. Tiwari, R. Srivastava // Journal of Polymer Engineering. – 2019. – Vol. 39. – Issue 4. – pp. 360-367.

10. Sudha, J.D. Percolated conductive polyaniline-clay nanocomposite in polyvinyl chloride through the combined approach porous template and self-assembly / J.D. Sudha, S. Sivakala, C.K. Chandrakanth, K.S. Neethu, K.N.

Rohini, R. Ramakrishnan // eXPRESS Polymer Letters. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – pp. 107-115.

11. Мартыненко, Е.А. Каталитическая конденсация карбонильных соединений при синтезе циклогексанона в производстве капролактама / Е.А. Мартыненко, С.В. Леванова, И.Л. Глазко, А.А. Моргун. – Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 5. – С. 602-607.

12. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид: пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб: Профессия, 2007. – 728 с.