



УДК 544.6.076.342, 544.6.018.47-036.5

**КАТИОНПРОВОДЯЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНОСУЛЬФОКИСЛОТАМИ**

О.С. Лёзова^{1*}, А.В. Зяблов², С.И. Селиванов¹, Р.И. Байчурин³,
Е.Л. Краснопеева^{1,4}, О.А. Шилова^{1,2,5}, А.Г. Иванова¹

¹Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

³ФГБОУ ВО "Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена"

⁴Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: os-zar@mail.ru

Гибридные катионпроводящие полимерные мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС) привлекают всё большее внимание исследователей во всем мире, т.к. сочетают в себе необходимые свойства для работы в твердополимерном топливном элементе: технологичность, гибкость, высокая ионная проводимость и влагоудерживающая способность [1, 2]. Тем не менее, такие мембраны имеют высокую степень набухания в воде (более 80 %) и недостаточную температурную устойчивость (до 120 °С).

Ранее нами были получены катионпроводящие гибридные мембраны на основе сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, модифицированного ионным допантом – аминосульфоновой кислотой (АСК) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) – прекурсор кремнийорганического и кремнеземсодержащего соединений (влагоудерживающий агент) [3]. Степень набухания и ионная проводимость таких мембран варьировала от 50 до 70 % и от $1.3 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-1}$ См/см при температурных максимумах 100 – 130 °С, соответственно. Изменение состава мембранного материала заменой АСК на 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоту (НАФТ), вероятно, позволит получить более температурно- стабильный материал [4] с заданными значениями ионной проводимости и степени набухания в воде.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось синтез и исследование состава реакционной смеси ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС и полученного из неё мембранного материала, изучение его физических свойств – степень набухания в воде и ионной проводимости, и сравнение полученных результатов с аналогичными свойствами гибридных мембран ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС и коммерческой мембраны Нафион-115.

Синтез гибридных мембран на основе сшитого ФУР ПВС, модифицированного НАФТ и ТЭОС в ДМСО, проводили аналогично



[3]. Количество НАФТ составило 20 масс. %, полученные мембраны маркировали ПВС/НАФТ_{20%}/ФУР_{40%}/ТЭОС_{15%}.

Реакционная смесь ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС была исследована с помощью жидкофазной спектроскопии ЯМР ¹H. На спектре (рис. 1) наблюдаются уширенные сигналы протонов CH₂- и CH - групп ПВС при 1.2 – 1.6 м.д. и 4.2 – 4.7 м.д. соответственно, а также два набора сигналов протонов НАФТ от связанного, вступившего в реакцию с ОН-группами ПВС широкие, низкоинтенсивные сигналы при 7.5–7.6 м.д. (7*), 7.7–7.9 м.д. (6*), 8.0–8.1 м.д. (3*,8*), 8.2–8.3 м.д. (5*), и несвязанного с цепью ПВС узкие, интенсивные сигналы при 7.3 м.д. (7), 7.7 м.д. (6), 7.8 м.д. (3, 8), 8.8 м.д. (5) и 11.1 м.д. (4). Также в спектре реакционной смеси наблюдается характерный триплетный сигнал протонов ¹⁴NH₄⁺ группы при 7.1 м.д. (что указывает на взаимодействие НАФТ с ОН-группами ПВС с образованием ионов аммония) и исчезновение сигналов протона NH₂-группы (свободного НАФТ) при 9.8 м.д. (1). Сигналы протонов ФУР наблюдаются в виде двух различных наборов: в первый из них входят узкие сигналы ФУР, не вступившего в реакцию с ПВС (при 6.8 (3'), 7.5 (2'), 8.1 (4') и 9.6 (1') м.д., а во второй – смещенные в сильное поле уширенные сигналы при 5.57 м.д. (1''), 6.42 м.д. (2'', 3'') и 7.6 м.д. (4''), соответствующие его взаимодействию с ОН-группами ПВС. Эти уширения могут объясняться уменьшением подвижности фуранового цикла при его взаимодействии с ПВС, а также несколькими его вариантами (либо сшивка двух цепей полимера между собой, либо сшивка в одной цепи между соседними ОН-группами). В спектре ЯМР ¹H наблюдается появление узких, интенсивных сигналов протонов этилового спирта: триплетный сигнал протонов при 1.02–1.08 м.д. (CH₃), квартетный сигнал 3.4 – 3.47 м.д. (CH₂) и уширенный сигнал при 3.97 м.д. от протонов ОН-группы. Образование молекул этанола, вероятно, указывает на взаимодействие ТЭОС с ОН-группами ПВС.

На основании полученных ЯМР данных можно сделать вывод о взаимодействии функциональных компонентов (НАФТ, ФУР, и ТЭОС) с ОН-группами ПВС.

Готовый мембранный материал ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС был исследован методом ИК-спектроскопии (рис.2). ИК-спектр гибридной мембраны имеет характеристические полосы поглощения, связанные с колебанием углеродного скелета ПВС (деформационные колебания –CH₂– групп наблюдаются около 1435 см⁻¹, в области 770–850 см⁻¹ – маятниковые, группы –СН– около 1150–1350 см⁻¹). Поглощение в области 3500–3200 см⁻¹ в ИК-спектре гибридной мембраны связано с колебанием оставшихся (не вступивших в реакцию с модификаторами) ОН-групп ПВС, функциональных групп самих модификаторов и продуктов взаимодействия ПВС с модификаторами.

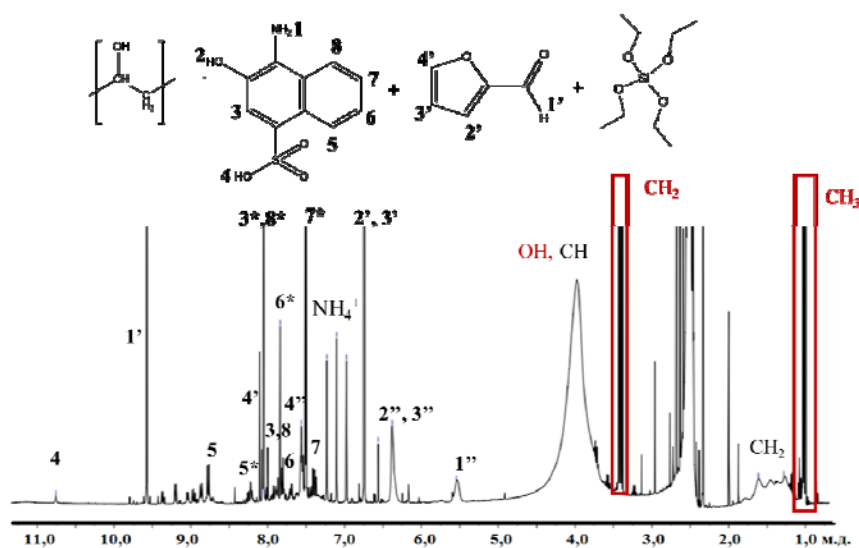


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H реакционной смеси ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС. Вставка – схематическое изображение структуры ПВС, НАФТ, ФУР и ТЭОС.

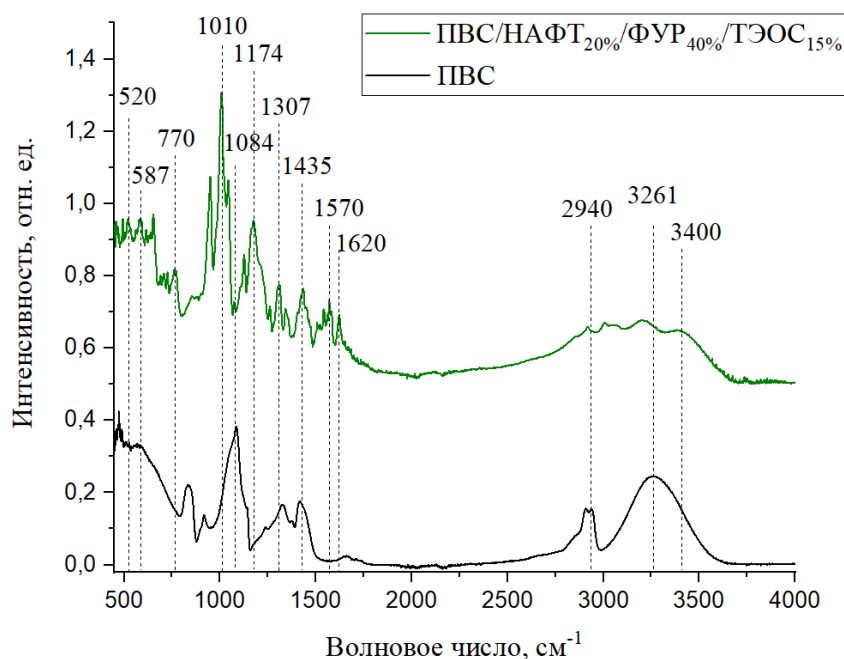


Рисунок 2. ИК-спектр с приставкой неполного внутреннего отражения мембран на основе ПВС и ПВС/НАФТ_{20%}/ФУР_{40%}/ТЭОС_{15%}

Так, пик около 3400 см^{-1} соответствует растяжению связи $-\text{OH}$ в НАФТ, не вступившего в реакцию с OH группами ПВС. Также для несвязанного НАФТ валентные колебания свободной NH_2 группы наблюдаются при $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Тогда как её деформационные колебания наблюдаются при $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания NH_4^+ групп проявляется в области $3300\text{--}3030\text{ см}^{-1}$. Деформационные



колебания углеродных колец НАФТ наблюдаются в области 1400 – 1650 и 670–850 см^{-1} [5, 6]. Сильная полоса в области 1430–1390 см^{-1} , вероятно, связана с деформационными колебаниями группы NH_4^+ [6]. Валентные колебания сульфогруппы SO_3 НАФТ наблюдаются в виде нескольких полос поглощения в диапазоне 1225–980 см^{-1} . Симметричные валентные колебания $\text{S}=\text{O}$ наблюдалось при 1170 см^{-1} [5, 6]. На спектрах, также наблюдаются полосы поглощения от колебаний фуранового кольца ФУР при 3100 см^{-1} и 1510 – 1600 см^{-1} . В области 1350 см^{-1} валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ фуранового кольца. Около 1000 см^{-1} валентные колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ связи фуранового кольца, а при 780 см^{-1} деформационные колебания связи $\text{C}-\text{H}$. Интенсивные полосы в области 1074–1050 см^{-1} и 798 см^{-1} , вероятно, указывает на асимметричное растяжение силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а в области 1100 см^{-1} на колебание связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, что косвенно подтверждает образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны. Вероятно, в ДМСО молекулы ТЭОС взаимодействуют с ОН-группами ПВС.

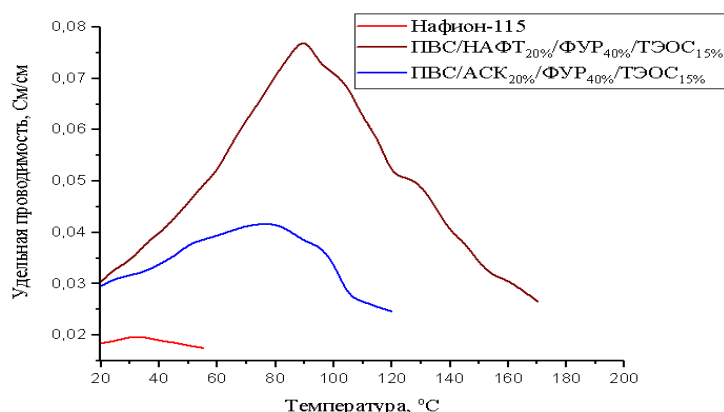


Рисунок 3. Зависимость значений ионной проводимости от температуры для увлажненных мембран Нафийон-115 и гибридных мембран $\text{ПВС}/\text{НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ и $\text{ПВС}/\text{АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$.

Максимальное значение ионной проводимости увлажненной гибридной мембраны $\text{ПВС}/\text{АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ составило $4.2 \cdot 10^{-2}$ См/см при температурном максимуме 90 °C. Тогда как аналогичные значения увлажненных гибридной мембраны $\text{ПВС}/\text{НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$, и мембраны Нафийон-115 составили $7.8 \cdot 10^{-2}$ См/см при температурном максимуме 100 °C и $1.97 \cdot 10^{-2}$ См/см при 40 °C соответственно (рис.3). Значение степени набухания гибридной мембраны с АСК в воде несколько меньше аналогичного значения



гибридной мембраны с НАФТ. Наименьшую степень набухания в дистиллированной воде имеет мембрана Нафион-115, рис. 4.

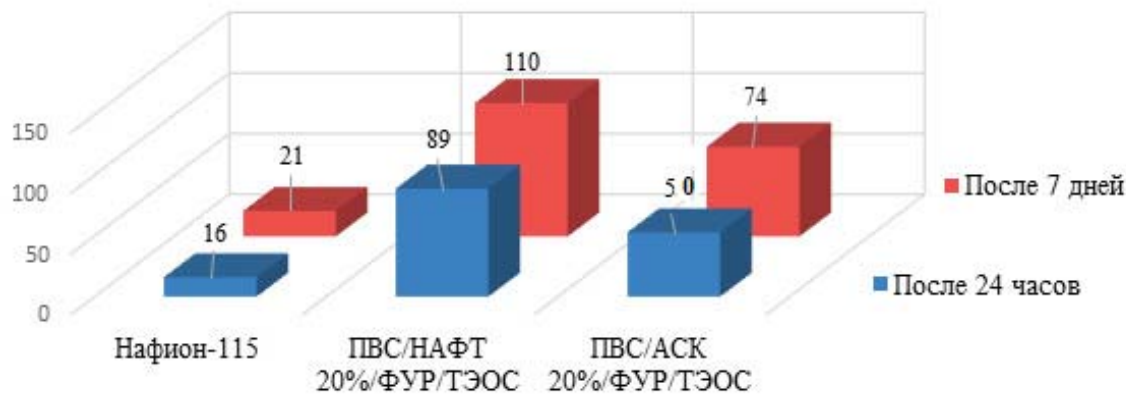


Рисунок 4. Степень набухания мембраны Нафион-115 и гибридных мембран $\text{ПВС/НАФТ}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$ и $\text{ПВС/АСК}_{20\%}/\text{ФУР}_{40\%}/\text{ТЭОС}_{15\%}$.

Таким образом, замена АСК на НАФТ позволило получить более температурно-стойкий гибридный мембранный материал с достаточно высоким значением ионной проводимости. Однако степень набухания такого катионпроводящего материала в воде является неприемлемым. Дальнейшее увеличение времени синтеза и варьирование соотношения функциональных компонентов ПВС/НАФТ/ФУР/ТЭОС позволит получить гибридную мембрану с меньшей степенью набухания в воде.

Список литературы

1. *Omrani R. et al* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. P. 3834–3860.
2. *Yaroslavtsev A.B. et al* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
3. *Лёзова О.С. и др.* // Физ. и хим. стекла, 2021, Т.47, №2. С. 190–200.
4. *Yin Y. et al* // J. Polym. 2006. Vol. 38, No. 3. P. 197–219.
5. *Ricks A.M. et al* // The Astrophysical J. 2009. Vol. 702(1). P. 301–306.
6. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва : Мир, 1991. С. 535.