

УДК 678.01: 678.664: 678.84

Полимерные органо-неорганические протонпроводящие мембраны на основе сульфированных производных гиперразветвленных полиэфирполиолов

В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, А.В. Шевчук, Э.А. Лысенков, М.Я. Вортман, В.В. Давиденко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Разработан одностадийный метод синтеза сульфокислотного протонодонорного агента гиперразветвленного строения. Его сочетанием в процессе золь-гель синтеза с α, ω -диалкоксисилильным производным олигооксиэтиленуретанмочевины синтезированы гибридные органо-неорганические наноструктурированные протонпроводящие мембраны. Установлена связь между составом, структурой и свойствами полученных мембран, характеризующихся протонной проводимостью 10^{-5} – 10^{-4} См/см при температуре 100 °С в безводных условиях.

Ключевые слова: органо-неорганический полимерный электролит, гиперразветвленный протонодонор, топливный элемент, протонная проводимость, золь-гель метод.

Топливные элементы, в которых применяются пленочные протонпроводящие полимерные мембраны (ППМ) как электролит, нашли широкое применение в качестве источников электроэнергии в различных устройствах [1–4]. При этом в подавляющем большинстве в качестве ППМ используются перфторированные полимеры типа “Nafion”, содержащие сульфокислотные группы [1–9]. Однако высокая стоимость этих иономеров, необходимость поддержания высокого уровня влагосодержания в процессе эксплуатации, ограниченный верхний температурный предел эксплуатации (90 °С), высокий кроссовер топлива и ряд других недостатков стимулируют поиск новых типов ППМ [1–10].

Одним из перспективных подходов к их созданию является отказ от иономерной природы используемых ППМ. Он основывается на совмещении органической или органо-неорганической полимерной матрицы с протонодонорными агентами [4, 9–13]. В качестве последних используют неорганические соединения – ортофосфорную кислоту [10] и гетерополикарбонаты [11–13], а также органические соединения, содержащие в своем составе в качестве протонодонорной функции, как правило, сульфокислотную группу [9, 12]. В рамках этого подхода получение новых типов протонодонорных агентов, способных выступать в качестве эффективных допантов при получении ППМ, является одним из перспективных направлений при создании полимерэлектролитных топливных элементов [14–17].

Ранее нами были предложены в качестве таких

допантов сульфосодержащие протонодонорные наночастицы органо-неорганической природы – олигомерные силсесквиоксаны с сульфокислотными группами в органической оболочке силсесквиоксанового ядра [18]. В развитие этого направления, характеризующегося высокой концентрацией сульфокислотных групп в составе протонодонора, нами использованы такие объемнорастущие высокомолекулярные соединения как полимеры гиперразветвленного строения. Данные соединения характеризуются рядом уникальных по сравнению с линейными аналогами особенностями их строения и свойств [19, 20]. Кроме того, наличие большого числа реакционноспособных концевых групп обеспечивает широкие возможности их дальнейшей модификации с перспективой использования в различных высокотехнологичных областях. Одними из наиболее доступных гиперразветвленных полимеров являются гиперразветвленные полиэфирполиолы (ГРП), выпускаемые в опытно-промышленном масштабе фирмой «Perstorp» (Швеция) под маркой Boltorn®. На их основе были сделаны попытки получения ППМ. В одной из них ГРП применяли в сочетании с фосфорной кислотой [10], во второй был синтезирован сульфопроизводный ГРП как протонодонорный допант для формирования ППМ, однако способ его получения характеризуется многостадийностью процесса и низким выходом [21]. Отметим, что соединения гиперразветвленного строения хотя и являются по своей природе и характеристикам олигомерами, однако в литературе за ними закрепилось название гиперразветвленные полимеры [19].

В плане развиваемых нами походов к созданию ППМ, способных к функционированию при температуре выше 100 °С в безводных условиях [22–25], представляет интерес использование таких протонодоноров для синтеза органо-неорганических гибридных наноструктурированных ППМ, содержащих в своем составе неводную протонопроводящую фазу [4, 26–33]. В качестве таковой нами использована олигоэтиленоксидная составляющая в составе ППМ, а протонодонорная функция может быть связанной ковалентной связью с полимерной матрицей или находиться в качестве допанта [22–25]. Исходя из этого, целью данной работы является разработка метода синтеза сульфокислотного протонодонора на основе ГРП и получение с его применением органо-неорганических наноструктурированных гибридных ППМ золь-гель методом с неводным механизмом транспорта протона, способных функционировать в безводных условиях при температурах выше 100 °С.

Экспериментальная часть.

Материалы. Циклический ангидрид 2-сульфобензойной кислоты (“Aldrich”), толуилендиизоцианат (смесь 2,4-; 2,6- изомеров в соотношении 80 : 20, Bayer AG), 3-аминопропилтриэтоксисилан (“Aldrich”), фенилтриэтоксисилан (ФТЭС) (“Aldrich”), олигооксиэтиленгликоль ММ 1000 (Aldrich) использованы без дополнительной очистки. Гиперразветвленный алифатический олигоэфирполиол (ГРП), содержащий примерно 32 концевые ОН группы (Boltorn®Н30) [34], очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при температуре 25–30 °С; содержание ОН-групп 14,5 %. Диметилформамид (ДМФА) перегоняли перед использованием.

Синтез гиперразветвленного сульфокислотного протонодонора на основе гиперразветвленного полиэфирполиола (ГРП-SO₃H). 2 г (0,0171 г-экв) ГРП растворяли в 8 мл ДМФА и к полученному раствору прибавляли 3,15 г (0,0171 г-экв) циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты в 2 мл ДМФА. Реакцию проводили при температуре 80–90 °С в токе азота на протяжении 8–10 ч. Контроль реакции (до исчезновения ангидрида) осуществляли методом тонкослойной хроматографии с использованием силикагелевых пластин. В качестве элюента использовали смесь ацетона с гексаном в объемном соотношении 2 : 1 соответственно. По окончании реакции растворитель частично удаляли при пониженном давлении, продукт реакции высаждали в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при температуре 65–70 °С на протяжении 6–8 ч. Полученное соединение очищали переосаждением из ДМФА в диэтиловый эфир с последующей сушкой в вакууме в течение 6–8 ч при температуре 65–70 °С до постоянной массы. Выход продукта 94 %. Содержание сульфокислотных групп определяли методом обратного кислотно-основного титрования [35]; найдено – 25,1 %, рассчитано – 26,8 %.

Синтез олигооксиэтиленуретанмочевинного α, ω -диалкоксисилильного прекурсора (ОЭГ-Si). К 3,01 г (0,0045 г-экв) изоцианатного форполимера (ИФП) на основе олигооксиэтиленгликоля (ОЭГ, ММ=1000) и 2,4-; 2,6- толуилендиизоцианата (ОН:NCO = 1:2) добавляли 0,99 г (0,0045 г-экв) 3-аминопропилтриэтоксисилана. Реакционную смесь выдерживали при температуре 80 °С при постоянном перемешивании до исчезновения изоцианатных групп (определяли по ИК-спектрам). Полученный продукт растворяли в 2 мл ДМФА и использовали в дальнейших синтезах в виде раствора.

Синтез ППМ на основе ГРП-SO₃H (ППМ-20, ППМ-50 и ППМ-70). К 1,30 г раствора ОЭГ-Si (0,91 г, 0,00051 моль) основного вещества в ДМФА прибавляли 0,61 г (0,00252 моль) ФТЭС в 2 мл ДМФА и гомогенизировали полученную смесь на протяжении 5 мин. Далее в реакционную массу прибавляли раствор 0,38 г (0,00004 моль) ГРП-SO₃H (массовое содержание ГРП-SO₃H составляло 20 % от массы всех реагентов, что отражено в обозначении синтезируемой мембраны ППМ-20 в виде числового индекса) в 2 мл ДМФА с последующим перемешиванием на протяжении 5 мин. В полученный раствор приливали 0,2 мл 0,1 н НСl, обеспечивающего стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам, и перемешивали 3–5 мин. Далее реакционную смесь выливали на тефлоновую подложку, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и термообработывали 6–8 ч при температуре 60 °С, 2–3 ч при 80 °С и по 1 ч при 100 и 120 °С. Также по аналогичной методике были получены мембраны ППМ-50 и ППМ-70 при массовых соотношениях ОЭГ-Si : ФТЭС : ГРП-SO₃H, равных 3 : 2 : 5 и 3,0 : 2,0 : 11,7 соответственно.

Методы исследования. ¹H ЯМР-спектры снимали на приборе Varian VXR-400 MHz с использованием в качестве растворителя ДМСO-d₆. ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см⁻¹. Теплофизические свойства изучали методами термogravиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Потерю массы и температуру начала разложения определяли, используя прибор Q50 (TA Instruments, США). Образцы исследовали в интервале температур от комнатной до 700 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. в атмосфере воздуха. Теплофизические характеристики определяли на приборе Q2000 (TA Instruments, США) на воздухе в интервале температур 90–200 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. Статическую ионообменную ёмкость (СОЕ) полученных полимеров определяли методом обратного титрования [35], а влагопоглощение – по изменению их массы до и после набухания при комнатной температуре.

Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной

спектроскопии в температурном интервале 20–100 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0,1 – 100,0 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до температуры 100 °С в течение 30 мин. в токе азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха и стабилизации толщины мембраны.

Проводимость синтезированных ППМ рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}), \quad (1)$$

где: σ_{dc} – проводимость постоянного тока (См/см); S – площадь образца (см²); d – толщина образца (см) и R_{dc} – объёмное сопротивление при постоянном токе (Ом).

Результаты исследования и их обсуждение.

Ранее нами был разработан метод синтеза сульфокислотных протондонорных агентов органо-неорганической природы исходя из октаэдрального олигосилесквioxсана, содержащего в органической оболочке 8 аминогрупп [18]. Его реакцией с циклическим ангидридом 2-сульфобезойной кислоты получены наночастицы с различным содержанием сульфокислотных групп. Такие соединения представляют интерес в качестве протондонорных допантов для полимерных электролитов, получаемых сочетанием протондонорного агента с полимерной матрицей. Этот интерес основывается на возможности получения наночастиц, в т. ч. и реакционноспособных, с высокой и регулируемой плотностью протондонорных групп. При этом возможно как связывание такого протондонорного агента с полимерной матрицей ковалентной связью с образованием по сути иономера сшитого строения, так и нахождение его в виде допанта. Это обстоятельство позволяет регулировать характер размещения протондодора в мембране и регулировать её свойства [4].

В попытке увеличения плотности протондонорных групп в допанте нами обращено внимание на

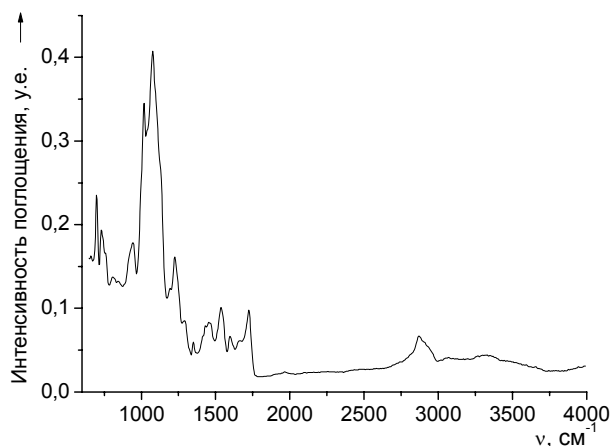
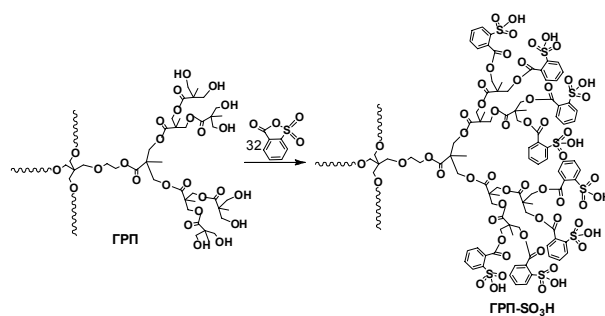


Рис. 1. ИК-спектр ГРП-SO₃H

гиперразветвленные полимеры, несущие на внешней оболочке различные реакционноспособные группы. В этом качестве на данном этапе использовали ГРП второй генерации на основе 2,2-диметилпропионово-й кислоты [34]. Наличие около 32 гидроксильных групп предоставляет возможность помимо регулирования плотности протондонорных групп, т. е. получения реакционноспособных протондонорных агентов, вводить и другие группы и фрагменты с целью расширения их функциональных возможностей. В настоящей работе этот ГРП использовали для получения сульфокислотного протондонорного агента с максимально возможной плотностью сульфокислотных групп. В качестве протондонорного допанта его использовали для получения золь-гель методом органо-неорганической гибридной ППМ, способной к транспорту протонов в безводных условиях.

Синтез сульфокислотного производного ГРП-SO₃H основывался на взаимодействии ГРП с циклическим ангидридом 2-сульфобезойной кислоты при соотношении OH : ангидрид = 1 : 1:



Полученное соединение представляет собой прозрачно-коричневое вязкое вещество, растворимое в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и не растворимое в ацетоне, эфире, спиртах, алифатических и ароматических растворителях. Близость рассчитанной и экспериментально определенной величины содержания SO₃H групп свидетельствует о нахождении примерно 32 сульфокислотных групп в синтезированном соединении.

В ИК-спектре ГРП-SO₃H (рис. 1) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний S=O связей SO₃H-групп в области 980–1225 см⁻¹, C=O связей сложнoэфирного фрагмента при 1720 см⁻¹, C–C связей

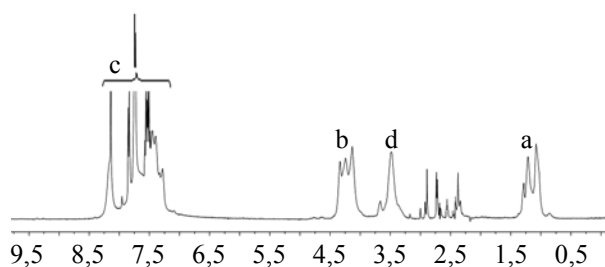


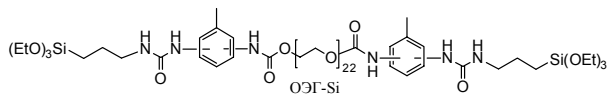
Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр ГРП-SO₃H

ароматических колец при $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, С–Н связей 2869 см^{-1} CH_2 -групп [36, 37].

В ^1H ЯМР-спектре (рис. 2) наблюдаются сигналы протонов метильных групп (а) в интервале 1,0–1,4 м.д., CH_2 -групп (b) в интервале 4,0–4,5 м.д., протонов ароматических ядер (с) при 7,0–8,4 м.д. и протонов сульфокислотных групп (d) при 3,5 м.д. [37].

Синтезированное соединение характеризуется высокой плотностью протонодонорных сульфокислотных групп. Такое строение обеспечивает термодинамическое сродство к полярным составляющим дифильных полимеров, применяемых при создании протонобменных мембран [38]. Последнее может способствовать формированию необходимых протонпроводящих каналов в полимерной матрице, а олигомерная природа протонодонора препятствует его диффузии из мембраны [13].

Для формирования полимерной матрицы в предложенном нами подходе к созданию ППМ с безводным механизмом проводимости используются α, ω -диалкоксисилильные производные олигооксиэтиленуретанмочевины ОЭГ-Si [22–25, 39]. Синтез их основывается на реакции изоцианатного форполимера, полученного взаимодействием ОЭГ и двухкратного мольного избытка толуилеидиизоцианата, с 3-аминопропилтриэтоксисилоном при соотношении $\text{NH}_2/\text{NCO}=1$. Полученный сегментированный олигомерный прекурсор имеет следующее строение:



Наличие алкоксисилильных групп в составе данного прекурсора обеспечивает его способность к золь-гель превращениям. Олигооксиэтиленовая составляющая придаёт ему пленкообразующие свойства и способность к сольватации и транспорту протонов в безводных условиях [26, 28, 29]. Перенос протона в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых фрагментов по механизму Гротгуса (Grotthus) [26, 28, 29]. Наличие в составе прекурсора ОЭГ-Si уретаномочевинных жестких сегментов, способных к самоассоциации, может способствовать его структурированию в процессе золь-гель синтеза с формированием упорядоченной олигоэфирной протонпроводящей фазы [9], что является одним из основных условий обеспечения высокого уровня протонной проводимости [9, 22–25, 39–41].

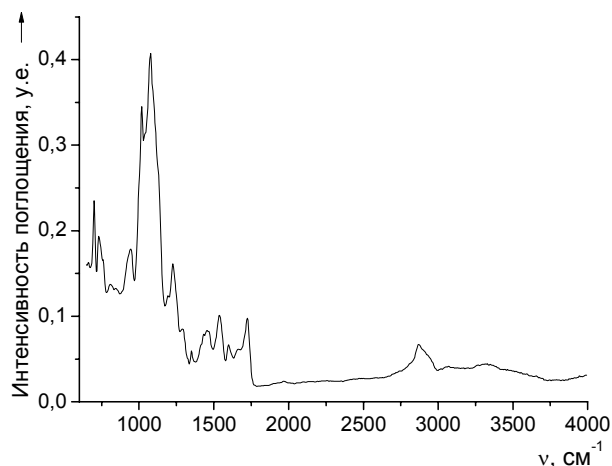


Рис. 3. ИК-спектр ППМ-20

Поскольку ОЭГ-Si обладает недостаточными пленкообразующими свойствами, формирование полимерной матрицы проводили его совместной гидrolитической конденсацией с ФТЭС. Помимо улучшения пленкообразующей способности использование ФТЭС преследовало цель регулирования гидрофобности, механической прочности и термической стабильности. Оптимальными механическими свойствами обладает матричный полимер состава ОЭГ-Si : ФТЭС = 3 : 2 по массе (ОЭГ-Si-M), который и был использован для введения допанта.

Золь-гель процесс синтеза ППМ проводили с использованием 0,1 н HCl, обеспечивающей стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам. Следует отметить, что использование кислого катализа в золь-гель синтезе способствует формированию слабо сшитых линейных полимерных кластеров, благоприятных для протонного переноса, в то время как в основных условиях формируются высоковетвленные полимерные кластеры благодаря быстрому гидролизу алкоксисилильных прекурсоров, препятствующие процессу протонного переноса [42].

Допант ГРП-SO₃H в состав матричного полимера вводили в количестве 20, 50 и 70 % от массы всех реагентов на стадии смешения исходных алкоксисилильных прекурсоров в процессе золь-гель синтеза с получением протонпроводящих мембран ППМ-20, ППМ-50 и ППМ-70 соответственно.

В конденсированном состоянии ППМ-20 и ППМ-50, содержащие соответственно 20 и 50 % мас. ГРП-SO₃H, являются гибкими, прозрачными плёнками, нераство-

Таблица 1. Физико-химические свойства ППМ

ППМ	СОЕ, мэкв/г		W, %	T _g , °C	α(SiO _{1,5}), %	σ _{ds} , См/см при T = 100 °C
	вычислено	найдено				
ОЭГ-Si-M	-	-	21	-23,6	12,0	-
ППМ-20	0,86	0,77	22	-2,4	12,3	1,85·10 ⁻⁵
ППМ-50	1,96	1,80	117	23,4	7,0	1,67·10 ⁻⁴
ППМ-70	2,59	2,46	-	38,1	3,9	-

римыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. Однако увеличение массового содержания ГРП-SO₃H в ППМ до 70 % (ППМ-70) приводит к получению пленок с низкой механической прочностью. Последнее объясняется недостаточным содержанием неорганической составляющей в мембране (табл. 1). Роль неорганической составляющей в органо-неорганических ППМ связана также с повышением термостабильности ППМ и свойством удерживать воду при температуре выше 100 °С [4–7].

ИК-спектры синтезированных ППМ идентичны. В ИК-спектре ППМ-20 (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C=O- и NH-групп уретанового и амидного фрагментов с максимумами при 1720 и 3300 см⁻¹ соответственно, полосы поглощения ароматических колец при 1500–1600 см⁻¹, а также полосы валентных колебаний Si–O–Si связей силесквioxанового каркаса в области 1000–1160 см⁻¹ [36, 37]. Полосы поглощения валентных колебаний SO₃H-групп находятся в интервале 1150–1210 см⁻¹.

По данным ТГА (рис. 4) процесс термоокислительной деструкции для образцов ППМ-20, ППМ-50 и ППМ-70 наблюдается при температуре 270, 260 и 254 °С с потерями масс 5,6; 6,1 и 8,2 % соответственно. Увеличение потерь масс с увеличением содержания допанта обусловлено повышением содержания сорбированной воды из воздуха ввиду увеличения СОЕ ППМ (табл. 1).

Согласно данным ДСК (рис. 5), синтезированные ППМ характеризуются аморфной структурой с одной температурой стеклования (T_g) (табл. 1). При увеличении содержания допанта в составе ППМ, несмотря на уменьшение содержания неорганического компонента (табл. 1), наблюдается повышение T_g , что, вероятно, обусловлено ионным взаимодействием вводимого допанта.

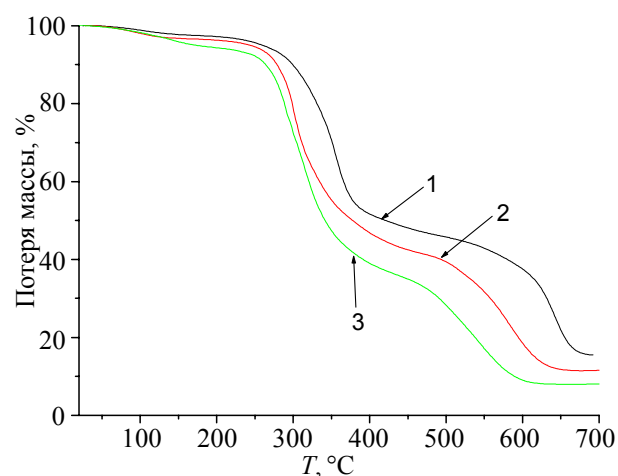


Рис. 4. Термогравиметрический анализ: 1 – ППМ-20; 2 – ППМ-50 и 3 – ППМ-70

В табл. 1 представлены физико-химические свойства ППМ. Согласно приведенным данным, с увеличением содержания допанта наблюдается повышение значения СОЕ, а учитывая ионную природу допанта и увеличение влагопоглощения. Показатель СОЕ эквивалентен количеству носителей заряда в ППМ, а свойство влагопоглощения дает возможность использования данного типа ППМ также и во влажных условиях. Повышение содержания ГРП-SO₃H, равносильное снижению силесквioxановой составляющей ППМ (ω), приводит к заметному повышению T_g . Этот факт можно рассматривать как способность ГРП-SO₃H совмещаться с протонпроводящей олигоэтиленоксидной средой. Хотя транспорт протона в полученных ППМ связан с сегментальной подвижностью олигоэтиленоксидной составляющей, которая, судя по величине T_g , выше для ППМ-20, но в полученных мембранах определяющим фактором является концентрация носителей заряда (величина СОЕ) – повышение их концентрации более чем в 2 раза приводит к увеличению протонной проводимости в безводных условиях практически на порядок (ППМ-50).

На рис. 6 приведены зависимости протонной проводимости (σ_{dc}) полученных мембран от температуры (в табл. 1 приведены значения σ_{dc} при температуре 100 °С).

Повышение проводимости с возрастанием температуры указывает на ионный тип проводимости [43]. Температурные зависимости протонной проводимости для синтезированных мембран в «аррениусовских» координатах (рис. 6) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля-Таммана-Фальчера (ВТФ), связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью полимерных цепей [44]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot (T - T_0)}\right), \quad (2)$$

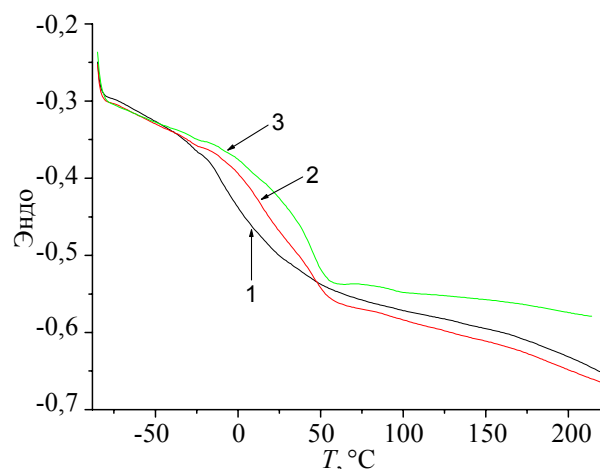


Рис. 5. Температурная зависимость теплового потока: 1 – ППМ-20; 2 – ППМ-50 и 3 – ППМ-70

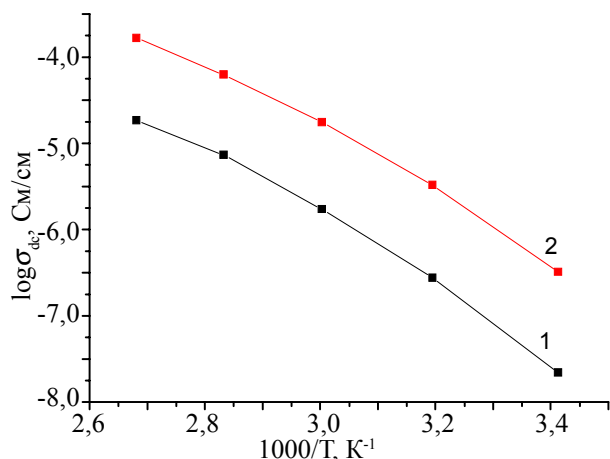


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости синтезированных ППМ: 1 – ППМ-20 и 2 – ППМ-50

где: E_A – энергия псевдоактивации протонного переноса; T_0 – температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свободного объема равна нулю); σ_0 – проводимость при постоянном токе при условии $T \rightarrow T_0$; k – постоянная Больцмана. Параметры уравнения ВТФ для синтезированных мембран приведены в табл. 2.

Параметр E_A является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина проводимости. Параметры T_0 и σ_0 также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения ВТФ по экспериментальным данным [45]. Мембрана ППМ-50, несмотря на её большее значение энергии псевдоактивации протонного переноса (E_A) (табл. 2), характеризуется большим уровнем

Таблица 2. Параметры уравнения ВТФ

ППМ	σ_0 , СМ/СМ	E_A , меВ	T_0 , К
ППМ-20	0,05	120	195
ППМ-50	3,00	169	172

проводимости при температуре 100 °С ($1,67 \cdot 10^{-4}$ СМ/СМ, табл. 1) в сравнении с ППМ-20 ($1,85 \cdot 10^{-5}$ СМ/СМ, табл. 1). Последнее объясняется большей величиной СОЕ мембраны ППМ-50 в сравнении с ППМ-20 (1,80 против 0,77 мэкв/г, табл. 1).

Следует отметить, что уровень проводимости синтезированных ППМ в безводных условиях сопоставим с таковым гелеобразных олигоэтиленоксидных электролитов (10^{-8} – 10^{-4} СМ/СМ при $T=80$ – 90 °С) [28, 29] и ниже на порядок по сравнению с композитной мембраной на основе Nafion 117 и сульфированного POSS ($(0,5$ – $4,0) \cdot 10^{-5}$ СМ/СМ при T 100–120 °С) [14].

Таким образом, разработан метод синтеза нового сульфокислотного протонодонора на основе гиперразветвленного полиэфирполиола, который далее использовали в качестве допанта при золь-гель синтезе органо-неорганической ППМ с безводным механизмом проводимости. В качестве матрицы использовали продукт совместной гидролитической конденсации олиго(оксиэтилен)содержащего прекурсора и фенилтриэтоксисилана. Показано, что увеличение содержания допанта в составе ППМ при некотором уменьшении термической стабильности приводит к увеличению значений СОЕ, влагопоглощения, температуры стеклования и протонной проводимости. Проводимость синтезированных ППМ составляет 10^{-5} – 10^{-4} СМ/СМ при $T=100$ °С в безводных условиях в атмосфере сухого азота.

Литература

- Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2006. - **50**, №6. - С. 95-102.
- Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // Успехи химии. - 2012. - **81**, №3. - С. 191-220.
- Wang Y., Chen K.S., Mishler J. et al. // Appl. Energ. - 2011. - **88**, №4. - P. 981-1007.
- Shevchenko V.V., Stryutskii A.V., Klimenko N.S. // Theor. Exp. Chem. - 2011. - **47**, № 2. - P. 67-92.
- Deluca N.W., Elabd Y.A. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. - 2006. - **44**, №16 - P. 2201-2225.
- Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. // Macromolecules. - 2007. - **40**, №5. - P. 1529-1537.
- Klein L.C., Daico Y., Aparicio M. et al. // Polymer. - 2005. - **46**, №12. - P. 4504-4509.
- Jeske M., Soltmann C., Ellenberg C. et al. // Fuel Cells. - 2007. - **7**, №1. - P. 40-46.
- Michau M., Barboiu M. // J. Mater. Chem. - 2009. - **19**, №34. - P. 6124-6131.
- Zou J.H., Zhao Y.B., Shi W.F. // J. Membr. Sci. - 2004. - **245**, №1-2. - P. 35-40.
- Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membr. Sci. - 2001. - **185**, №1. - P. 83-94.
- Thangamuthu R., Lin C.W. // J. Power Sourc. - 2005. - **150**. - P. 48-56.
- Honma I., Takeda Y., Bae J.M. // Solid State Ionics. - 1999. - **120**, №1/4. - P. 255-264.
- Subianto S., Mistry M.K., Choudhury N.R. et al. // Appl. Mater. Interfaces. - 2009. - **1**, №6. - P. 1173-1182.
- Hartmann-Thompson C., Merrington A., Carver P.I. et al. // J. Appl. Polym. Sci. - 2008. - **110**, №958. - P. 958-974.
- Decker B., Hartmann-Thompson C., Carver P.I. et al. // Chem. Mater. - 2010. - **22**, №3. - P. 942-948.
- Choi J., Lee K.M., Wycisk R. et al. // J. Electrochem. Soc. - 2010. - **157**, №6. - P. B914-B919.
- Шевченко В.В., Близнюк В.Н., Стрюцкий А.В., Шевчук А.В., Клименко Н.С. // Доп. НАН України. - 2012. - №1 - С. 158-163.

19. *Peleshanko S., Tsukruk V.V.* // Prog. Polym. Sci. - 2008. - **33**, №5. - P. 523-580.
20. *McKee M.G., Unal S., Wilkes G.L. et al.* // Prog. Polym. Sci. 2005. - **30**, №5. - P. 507-539.
21. *Takahito I., Takahiro S., Yuki T.* // Electrochim. Acta. - 2010. - **55**, №4. - P. 1419-1424.
22. *Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Вортман М.Я.* // Укр. хим. журн. - 2011. - **77**, № 10. - С. 120-126.
23. *Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Клименко Н.С.* // Укр. хим. журн. - 2010. - **76**, №11. - С. 58-63.
24. *Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Гуменная М.А., Золотарев А.Р., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Шевченко В.В.* // Полімер. журн. - 2010. - **32**, №5. - С. 383-387.
25. *Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Вортман М.Я., Рудаков В.М.* // Укр. хим. журн. - 2011. - **77**, №1. - С. 66-70.
26. *Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E.* // Chem. Mater. - 2006. - **18**, №2. - P. 504-509.
27. *Barker R.E.* // Pure & Appl. Chem.-1976. - **46**, №2-4. - P. 157-170.
28. *Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E.* // Chem. Mater. - 2005. - **17**, №3. - P. 661-669.
29. *Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E.* // J. Electrochem. Soc. - 2006. - **153**, №11. - P. 2044-2048.
30. *Ghosh B.D., Ritchie J.E.* // Chem. Mater. - 2010. - **22**, №4 - P. 1483-1491.
31. *Ritchie J.E., Crisp J.A.* // Anal. Chim. Acta. - 2003. - **496**, №1-2. - P. 65-71.
32. *Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E.* // Electrochem. Solid State Lett. - 2005. - **8**, №10. - P. 513-515.
33. *Kreuer K.D., Paddison S.J., Spoghr E. et al.* // Chem. Rev. - 2004. - **104**, №10. - P. 4637-4678.
34. *Magnusson H., Malmström E., Hult A.* // Macromolecules. - 2000. - **33**, №8. - P. 3099-3104.
35. *Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W. et al.* // Solid State Ionics. - 2005. - **176**, №1-2. - P. 117-126.
36. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. - С. 591.
37. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных - М.: Мир, 2006. - С. 438.
38. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* // Высокомолек. соединения. Сер. С. - 2007. - **49**, №7. - С. 1357-1388.
39. *Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Лысенков Э.А., Клименко Н.С.* // Доп. НАН України. - 2010. -№8 - С. 157-162.
40. *Park M.J., Balsara N.P.* // Macromolecules. - 2010. - **43**, № 1. - P. 292-298.
41. *Hou J., Li J., Madsen L.A.* // Macromolecules. - 2010. - **43**, № 1. - P. 347-353.
42. *Nagarale R.K., Gohil G.S., Shashi V.K. et al.* // Macromolecules. - 2004. - **37**, № 26. - P. 10023-10030.
43. *Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J.* // J. Polymer Sci. B Polymer Phys. - 1995. - **33**, №12. - P. 1737-1750.
44. *Gray F.M.* Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. - New York: VCH Publishers, Inc, 1991. - P. 245.
45. *Migahed M. D., Ahmed M. T., Kotp A. E.* // J. Macromol. Sci. Phys. - 2005. - **44**, №1. - P. 43-53.

Поступила в редакцию 3 декабря 2012 г.

Полімерні органо-неорганічні протонпровідні мембрани на основі сульфонованих похідних гіперрозгалужених поліестерполіолів

В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, О.В. Стрюцький, О.В. Шевчук, Е.А. Лисенков, М.Я. Вортман, В.В. Давиденко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Розроблено одностадійний метод синтезу сульфокислотного протонодорного агента гіперрозгалуженої будови. Його поєднанням у процесі золь-гель синтезу з α, ω -діалкоксисилільним похідним олігооксіетиленуретаносечовини синтезовані гібридні органо-неорганічні наноструктуровані протонпровідні мембрани. Встановлено зв'язок між складом, структурою та властивостями отриманих мембран, які характеризуються протонною провідністю 10^{-5} – 10^{-4} См/см за температури 100 °С за безводних умов.

Ключові слова: органо-неорганічний полімерний електроліт, гіперрозгалужений протонодонор, паливний елемент, протонна провідність, золь-гель метод.

Polymeric organic-inorganic proton conducting membranes based on sulfonated derivatives of hyperbranched polyesterpolyols

V.V. Shevchenko, N.S. Klymenko, A.V. Stryutsky, A.V. Shevchuk, E.A. Lysenkov, M.Y. Vortman, V.V. Davydenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

One-step method of synthesis of sulfonate proton-donor agent of hyperbranched structure was developed. Hybrid organic-inorganic nanostructured proton conducting membranes were synthesized via combination of proton-donor agent with α, ω -dialkoxysilane derivative of oligooxyethyleneurethaneurea during the sol-gel synthesis. The relationships between the composition, structure and properties of the obtained membranes which are characterized by proton conductivity of 10^{-5} – 10^{-4} S/cm at 100 °C under anhydrous conditions was established.

Key words: organic-inorganic polymeric electrolyte, hyperbranched proton-donor, fuel cell, proton conductivity, sol-gel method.