

Стадний І. А., Коновалова В. В., Євдокименко В. О.,
Бурбан А. Ф., Бортишевський В. А.

ПРОТОНОПРОВІДНІ МЕМБРАНИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІСТИРЕНСУЛЬФООВОЇ КИСЛОТИ

Розроблено методику формування протонопровідних мембран шляхом хімічного зшивання ПВС глутаровим альдегідом з додаванням полістиренсульфоової кислоти як протонопровідної речовини. Досліджено основні характеристики отриманих мембран залежно від концентрації розчину формування, ступеня зшивки полімеру та концентрації ПССКу мембрані. Отримані мембрани характеризуються достатньою механічною міцністю, низьким коефіцієнтом проникності щодо метанолу $1,1 \times 10^{-7}$ см²/с та обмінною ємністю 0,92 мг-екв/г. Протонна проникність отриманих мембран у 3 рази перевищує провідність мембран МФ-4СК.

Вступ

Протонопровідні полімерні мембрани викликають значний інтерес у зв'язку з їх з використанням у паливних елементах, різноманітних датчиках тощо. Серед них найбільш вивченими та комерційно успішними є мембрани Nafion завдяки характерним хімічній, механічній та електрохімічній стійкості та високій протонній провідності [1]. Втім, їх широке використання у метанольних паливних елементах обмежено високою вартістю, значною проникністю метанолу та складним процесом синтезу.

З точки зору зменшення метанольної проникності перспективним є використання як основного матеріалу мембрани полімерів, що характеризуються високою селективністю щодо метанолу, як, наприклад, полівініловий спирт (ПВС), що широко використовується саме з метою розділення спиртів та води у первапораційних установках [2, 3]. Крім того, використання ПВС вигідне з огляду на його невисоку ціну та можливість легкого зшивання з використанням чисельних гідроксильних груп [4]. Змінюючи ступінь зшивання, можна легко регулювати ступінь набрякання мембрани у воді, а отже, її проникність та механічні властивості. Ступінь зшивання впливає на протонну провідність та метанольну проникність мембрани. Мембрани на основі ПВС водночас недорогі, легко формуються і дуже гнучкі з точки зору добору необхідних властивостей.

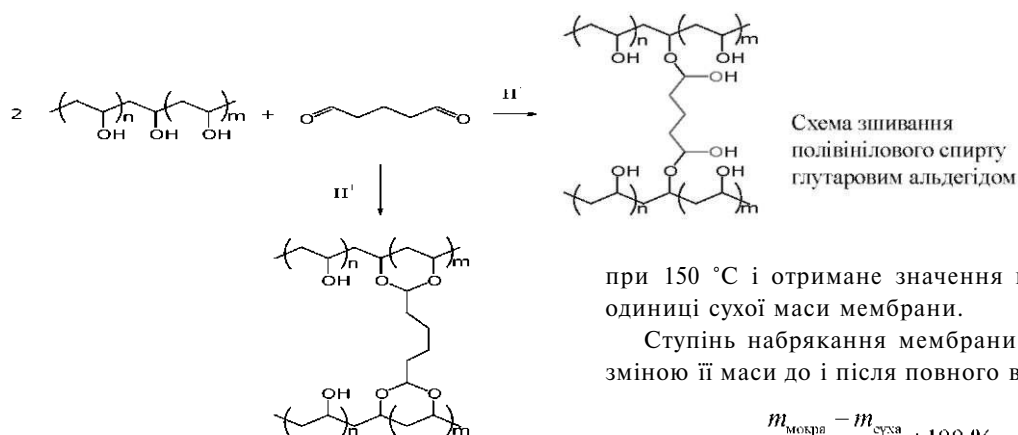
ПВС належить до полімерів, що не мають здатності до протонної провідності, тому вимагають введення відповідних йонообмінних груп. Існує декілька шляхів введення таких груп до матеріалу мембрани: додавання неорганічних фосфосилікатів [5] або функціоналізованих сульфогрупами наночасточок оксиду кремнію [6], зшивання ПВС сполуками, що містять йонообмінні групи [7], тощо.

Метою даної роботи є розробка методу отримання мембран на основі ПВС з додаванням глутарового альдегіду як зшивального агента й полістиренсульфоокислоти, яка має забезпечити протонну провідність, та дослідження впливу концентрації початкового розчину ПВС і кількості доданого глутарового альдегіду й полістиренсульфоокислоти на структуру мембран та їх функціональні характеристики: температурну стійкість, обмінну ємність, протонну провідність та здатність селективно затримувати метанол з водно-метанольних сумішей.

Матеріали і методи

Матеріали

Було використано: полівініловий спирт (ПВС) з молекулярною масою 30 000-70 000 (Sigma), глутаровий альдегід (ГА) 25 % розчин (Aldrich), полістиренсульфонат натрію (ПСС) з ММ 70 000 (Aldrich)



Спосіб отримання мембран

Мембрани формували за наступною схемою: при інтенсивному перемішуванні до розчину полівінілового спирту додавали розчин глутарового альдегіду та розчин полістиренсульфонату натрію. Після закінчення перемішування суміш виливали у пластиковий судок і залишали на 1 добу, доки плівка не ставала сухою на дотик та механічно міцною. Після цього плівку заливали 2N розчином сірчаної кислоти та залишали на 2-3 години для якомога повнішого зшивання. Крім зшивання таким чином переводили полістиренсульфоокислоту з натрієвої у водневу форму.

Змінними величинами у складі мембран були: концентрація вихідного розчину ПВС спирту (10 % або 20 % за масою), кількість доданого глутарового альдегіду (0,15, 0,30 г на 1 г ПВС), вміст полістиренсульфонату натрію у формувальному розчині (0,9; 1,8; 3,6 та 7,2 %).

ІЧ-спектроскопія мембран. ІЧ-спектри мембран було отримано на спектрометрі TENSOR 37, BRUKER методом багаторазового порушеного повного відбиття (БППВ). Цей метод дає змогу отримати ІЧ-спектри відбиття з поверхневого шару зразка до глибини близько 2-3 мкм.

Термогравіметричний аналіз. Динамічний ТГА аналіз зразків масою 50 мг проводили на дериватографі Derivatograph Q-1500D (Угорщина) при швидкості нагрівання 10 °С/хв у середовищі повітря в температурному діапазоні від 20–900 °С в атмосфері повітря при одночасному виділенні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали на основі диференційних кривих втрати маси (DTG).

Повна обмінна ємність (ПОЄ) та ступінь набрякання у воді. Для визначення ПОЄ мембран їх витримували у 10 мл 2N розчину NaCl протягом 1 доби для повного переведення сульфогруп з протонної у натрієву форму. Після цього йони H⁺, що перейшли в розчин, відтитровували розчином NaOH. Після визначення обмінної ємності мембрани висушували до сталої маси

при 150 °С і отримане значення приводили до одиниці сухої маси мембрани.

Ступінь набрякання мембрани визначали за зміною її маси до і після повного висушування.

$$\alpha = \frac{m_{\text{мокра}} - m_{\text{суха}}}{m_{\text{суха}}} * 100 \% \quad (1.1)$$

Протонна провідність. Протонну провідність вимірювали методом визначення йонної провідності в проточно-циркуляційній комірці з внутрішнім діаметром 4 см в 1 %-ному розчині сірчаної кислоти [8]. Методика оцінювання протонної провідності базується на принципі реєстрування інтенсивності протонних потоків порівняно з контрольним зразком. Як контрольний зразок використовували промислову протонно-провідну мембрану марки МФ-4-СК виробництва АО «Пластполімер» (Росія). Вимірювання проводили в діапазоні характерних для метанольної паливної комірки невисоких напруг (0,5-2,0В).

Протонну провідність мембрани як питомої провідності опору, включеного послідовно з електродами, розраховували за такою формулою:

$$\sigma = \frac{I}{1000 \cdot U} \cdot \frac{l}{S} \quad (1.2)$$

де I - струм, мА, U - напруга, В, l - товщина мембрани, мм, S - площа мембрани, см².

Метанольна проникність. Вимірювання коефіцієнта проникності метанолу мембрани проводили в дифузійній комірці з перемішуванням, яка складається з двох камер, об'ємом 160 см³, вертикально розділених мембраною, ефективна площа останньої становить 5 см². Одне з відділень (V1) наповнювали 10 wt % розчином метанолу у воді, друге (V2) - дистильованою водою. Метанол дифундує з V1 у V2 за рахунок різниці концентрацій. Концентрацію метанолу в рецепторній частині вимірювали за допомогою газової хроматографії. Коефіцієнт проникності визначали так:

$$\frac{m}{S \cdot t} = P \cdot \frac{\Delta C}{l} \quad (1.3)$$

де m - кількість метанолу (г), що дифундував за час t (сек) крізь мембрану площею S (см²), P - коефіцієнт проникності (см²/с), ΔC - різниця концентрацій по обидва боки мембрани (г/см³), l - товщина мембрани (см).

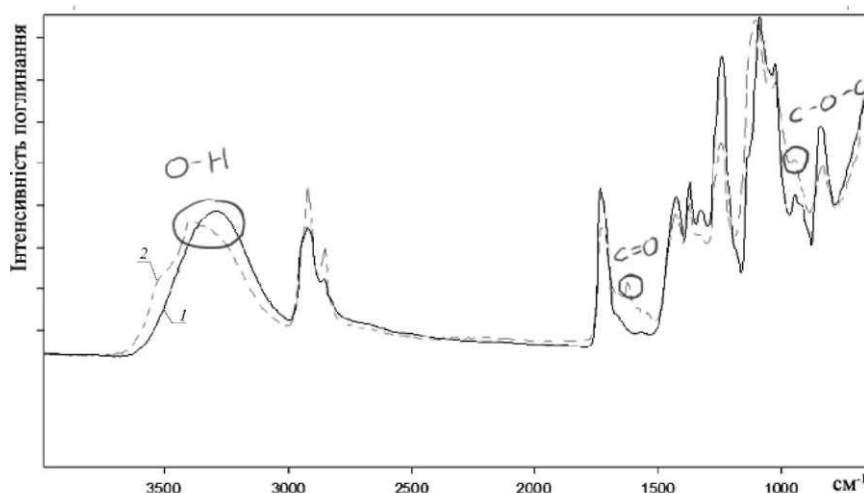


Рис. 1. ІЧ-спектри незшитої плівки полівінілового спирту (1) та зшитої мембрани (2) з полівінілового спирту

Результати та їх обговорення

ІЧ-спектроскопія мембран

Однією з головних стадій отримання мембран на основі ПВС є стадія зшивання, яка забезпечує його механічну міцність, нерозчинність у воді та інші характеристики. Процес зшивання полімерної матриці контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопічних досліджень. На рис. 1. представлені ІЧ-спектри мембран до та після зшивання. На спектрі зшитої мембрани (пунктирна лінія) порівнянно зі спектром плівки незшитого полівінілового спирту (чорна лінія) інтенсивніший пік спостерігається при 947 cm^{-1} , що відповідає коливанням С-О-С групи у місцях хімічної зшивки. Крім того, при довжині хвилі 1620 cm^{-1} з'являється пік, що відповідає поглинанню карбонільної групи у молекулах непрореагованого глутарового альдегіду. Існуючі в науковій літературі дані також дають змогу вва-

жати, що більш яскраво виражений подвійний пік 2920 та 2652 cm^{-1} є коливаннями CH_2 групи у глутаральдегідних місточках.

Таким чином у зшитих мембранах відбувається реакція між альдегідними групами глутарового альдегіду та спиртовими групами з утворенням -С-О-С- груп і містків між макромолекулами полівінілового спирту.

Термогравіметричний аналіз

Для визначення термостійкості та схильності до втрати води з нагріванням було проведено термогравіметричний аналіз (ТГА) отриманих мембран. Як видно з ТГА кривих, представлених на рис. 2, зшиті мембрани на основі полівінілового спирту мають три основні стадії втрати маси. Перший температурний інтервал від 30 до 125°C та максимальною швидкістю розкладу при 90°C відповідає випаровуванню адсорбованої та легкозв'язаної води.

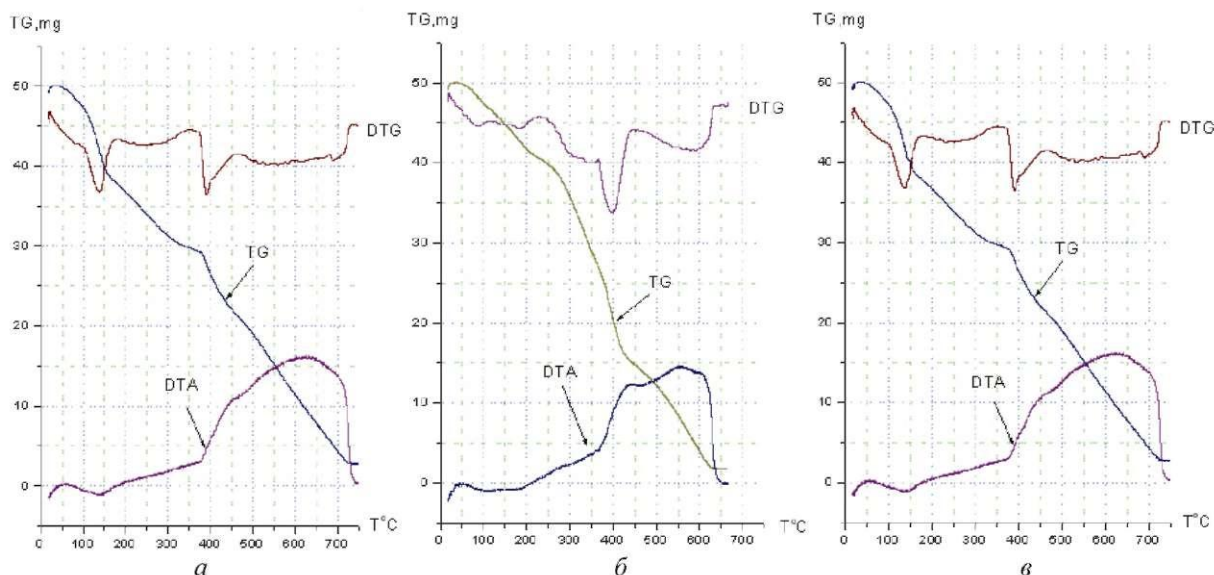


Рис. 2. ТГА криві мембран із 20 % ПВС та 0,15 г ГА (а), із 20 % ПВС та 0,30 г ГА (б), та 20 % ПВС, 0,30 г ГА та 3,2 % ПСС (в).

Таблиця 1. Характеристики термоокислювальної деструкції мембран зі зшитого 20 % ПВС

Мембрана	Температурний інтервал стадії, Тпоч-Ткін, °С	Температура максимальної швидкості розкладу, °С	Втрата маси на стадії, %
10 % ПВС 0,15 г ГА	30-125	90	12
	100-185	145	26
	360-450	400	37
20 % ПВС 0,30 г ГА	30-130	85	8
	100-235	185	15
	350-450	400	48
20 % ПВС 0,30г ГА 3,6 % ПСС	30-145	95	19
	90-180	135	21
	180-350	250	21
	350-425	390	19

Цікавим є діапазон температур. Втрата маси на цій стадії пов'язана з випаровуванням зв'язаної води. Форма кривих DTG в цій області залежить від складу зразка. На цьому інтервалі спостерігається різний за формою пік стадії втрати маси з максимальною швидкістю розкладу при 185 °С. Як видно з табл. 1, при збільшенні ступеня зшивки мембран втрата маси на стадії від 100 до 200 °С зменшується із 26 до 15 %. Це означає, що при збільшенні ступеня зшивки кількість зв'язаної води зменшується. Після введення в матрицю полістиренсульфонату, навіть за високого ступеня зшивки полівінілового спирту, спостерігається значна втрата маси на стадії від 100 до 200 °С, що сягає 21 %. Це пояснюється тим, що наявність сульфогруп у полімерній матриці збільшує кількість зв'язаної води. Крім того, DTG криві мембран, що містять ПСС, мають іншу форму в діапазоні температур від 180 до 350 °С з максимальною температурою розкладу 250 °С, що пов'язано із деструктуризацією сульфогрупи. Всі мембрани характеризуються високим ступенем втрати маси на стадії від 350 до 450 °С. На цій стадії відбувається деструкція зшивальних містків, після чого настає стадія деградації головних ланок ПВС.

Повна обмінна ємність та набрякання у воді

Обмінна ємність та ступінь водопоглинання значно впливають на провідність мембран. Збільшення кількості іонообмінних груп, якими є в нашому випадку сульфо-групи, сприяє кращому обміну протонів і тим самим збільшує провідність мембран. З іншого боку, збільшення концентрації сульфогруп призводить до збільшення набрякання мембрани у воді. Зі зростанням водопоглинання протонна провідність збільшується, оскільки рухливість іонів в іонній фазі зростає

зі збільшення кількості води. Але надмірне набрякання мембрани суттєво погіршує її механічну стійкість. Водночас жорсткість полімерної матриці залежатиме від концентрації формувального розчину та ступеня зшивання полімеру.

Ступінь зшивання контролювали відношенням кількості доданого зшивального агента - глутарового альдегіду - до маси чистого полімеру. Як видно з табл. 2, обмінна ємність та ступінь набрякання мембран залежать як від концентрації формувального розчину, так і від ступеня його зшивання.

Таблиця 2. Характеристики мембран, що містять 7,2 % ПСС залежно від концентрації формувального розчину та ступеня зшивання полімерної матриці

Концентрація ПВС в формувальному розчині, %	Кількість введеного ГА на г ПВС	ПОЄ, мг-екв./г	Коефіцієнт набрякання, %	Протонна провідність, см/см
10	0,15	1,21	190	$3,1 \pm 1,3 \cdot 10^{-6}$
10	0,30	0,64	126	$2,97 \pm 0,93 \cdot 10^{-6}$
20	0,30	0,92	69,5	$4,84 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$

Найбільшу обмінну ємність 1,21 мг-екв./г має мембрана, отримана з 10 %-ного розчину ПВС і невеликою густиною зшивки каркасу. Відповідно, ця ж мембрана характеризується і найвищим ступенем набрякання у воді, який сягає 190 %. У разі збільшення частоти зшивки вдвічі мембрани характеризуються значно нижчим коефіцієнтом набрякання, але при цьому ПОЄ зменшується також майже в 2 рази. Очевидно, збільшення ступеня зшивання обмежує кількість доступних сульфогруп протон-провідної речовини. Якщо ж збільшити як вміст ПВС, так і вміст ГА, тобто отримати максимально жорстку структуру, то ПОЄ мембрани підвищується до 0,92 мг-екв/г при зменшенні ступеня її набрякання майже до 70 %. Можна припустити, що в такому випадку рухливість молекул ПВС дуже обмежена і вони не здатні так сильно впливати на кількість доступних сульфогруп полістиренсульфонові кислоти.

Це також підтверджують залежності ПОЄ мембран від концентрації в ній протонного провідника (рис. 3, а). Мембрана, що має найбільш жорстку структуру, характеризується лінійною залежністю ПОЄ від вмісту ПССК (крива 3). Ступінь набрякання (рис. 3, б) при цьому не змінюється, а навіть в окремих випадках зменшується. У мембран з невисоким вмістом ПВС та ГА (крива 1) - найбільш слабо зшиті мембрани - при збільшенні кількості протоннопровідної

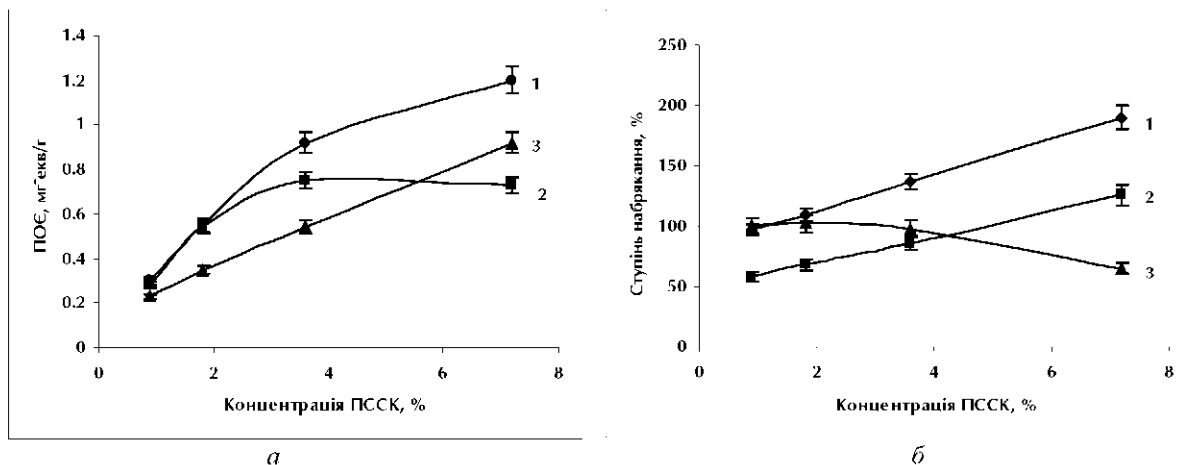


Рис. 3. Залежність ПОЄ (а) та ступеня набрякання (б) від концентрації ПСС у формувальному розчині у мембран із 10 % ПВС та 0,15 г ГА (1), 10 % ПВС та 0,30 г ГА (2), 20 % ПВС та 0,30 г ГА (3).

речовини різко збільшується ПОЄ, втім, з кожним наступним підвищенням вмісту ПССК вдвічі ПОЄ збільшується лише в півтора раза. Коефіцієнт набрякання у таких мембран також найвищий і зростає лінійно зі збільшенням концентрації сульфогруп. При збільшенні вмісту ГА і, відповідно, збільшенні частоти зшивки (крива 2) зі збільшенням вмісту ПССК ПОЄ спочатку зростає, але згодом зростання припиняється. Очевидно, після досягнення певної кількості вільних для обміну сульфогруп наступні блокуються молекулами ПВС.

Протонна провідність

Залежність протонної провідності мембран від структури полімерного каркасу представлена в табл. 2. Наведені дані вказують, що суттєвого впливу на протонну провідність структура зшитого

го полімеру не має. Протонна провідність мембран насамперед залежатиме від кількості полістиренсульфонової кислоти (ПССК) у полімерній матриці. Як видно з рис. 4, зі збільшенням концентрації сульфогруп протонна провідність зростає, але вплив кожної наступної порції ПССК менший, ніж попередньої. Також спостерігається збільшення протонної провідності від прикладеної напруги. Провідність зростає зі збільшенням градієнта електричного потенціалу, що, очевидно, свідчить про збільшення кількості перенесення протонів.

Також слід зауважити, що мембрани з ПВС з додаванням ПССК мають протонну провідність в середньому в 3-3,5 раза вищу, ніж контрольна мембрана МФ-4-СК, а отже, отримані мембрани є добрими провідниками протонів і можуть розглядатися як альтернативні електролітні мембрани для низькотемпературних паливних елементів.

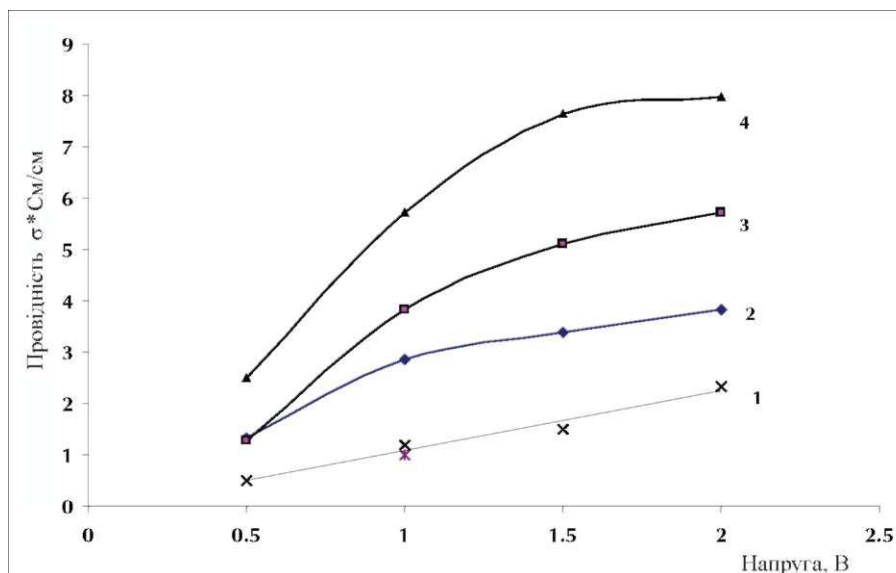


Рис. 4. Залежність протонної провідності від напруги у мембрани МФ-4СК (1) та мембран із 20 % ПВС і 0,30 г ГА з різним вмістом ПССК: 1,8 % (2), 3,6 % (3) та 7,2 % (4)

Метанольна проникність

Проникність щодо метанолу досліджували у мембран, що мають найвищу концентрацію протонопровідної речовини (7,2 %) та високий ступінь зшивання (0,3 г ГА на грам ПВС). Коефіцієнти проникності по метанолу у мембран, сформованих з 10 та 20 % розчину ПВС, становлять $6,2 \times 10^{-7}$ та $1,1 \times 10^{-7}$ см²/с відповідно. А отже, можна зробити висновок: що більш щільно зшита мембрана, то менш проникна вона щодо метанолу. Проникність щодо метанолу у мембран Nafion 117 становить $1,7 \times 10^{-6}$ см²/с [5]. Таким чином, отримані мембрани на порядок менш проникні для метанолу порівняно з Nafion.

Висновки

Розроблено методику формування механічно міцних протонопровідних мембран шляхом хімічного зшивання ПВС глутаровим альдегідом з додаванням полістиренсульфонової кислоти як протонопровідної речовини. ТГА аналіз показав, що мембрани утримують воду щонайменше до температури 80 °С, тобто можуть функціонувати в умовах, типових для метанольних паливних елементів. Досліджено основні характеристики

отриманих мембран залежно від концентрації розчину формування, ступеня зшивки полімеру та концентрації ПССК у мембрані. Показано, що при збільшенні ступеня зшивання зменшується ступінь набрякання мембран, при цьому обмежується кількість доступних сульфогруп та знижується ПОЄ. Проникність мембран щодо метанолу знижується зі збільшенням ступеня зшивання та ущільненням структури мембран.

Установлено, що протонна провідність незначною мірою залежить від структури каркасу ПВС та зростає зі збільшенням концентрації сульфогруп у полімерній матриці. Найкращою протонною провідністю ($5,73 \times 10^{-6}$ см/см) та найменшим коефіцієнтом проникності щодо метанолу ($1,1 \times 10^{-7}$ см²/с) характеризуються мембрани, що мають високий ступінь зшивки та обмінну ємність 0,92 мг-екв./г. Протонна провідність отриманих мембран у 3 рази перевищує провідність мембран МФ-4СК, а проникність щодо метанолу на порядок нижча, ніж в існуючих аналогів Nafion, отже, отримані мембрани є добрими провідниками протонів і можуть розглядатися як альтернативні електролітні мембрани для низькотемпературних паливних елементів.

1. Shi Z., Holdcroft S. Synthesis of Block Copolymers Possessing Fluoropolymer and Non-Fluoropolymer Segments by Radical Polymerization // *Macromolecules*. - 2004. - Vol. 37.
2. Malladi S., Boya Vijaya Kumar Naidu, Sanna Kotrappanavar Nataraj, Bojja Sreedhar, Tejraj M. Aminabhavi. Poly(vinyl alcohol)-iron oxide nanocomposite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran // *J. of Membrane Science*. - 2006. - Vol. 283. - P. 65-73.
3. Malladi Sairam, Mallikarjunagouda B. Patil, Ravindra S. Veerapur, Sangamesh A. Patil, Tejraj M. Aminabhavi. Novel dense poly(vinyl alcohol) TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation separation of water. isopropanol mixtures at 30 °C // *J. of Membrane Science*. - 2006. - Vol. 281. - P. 95-102.
4. Hassan C. M., Peppas N. A. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Cross-linking or by Freezing / Thawing Methods // *Advances in Polymer Science*. - 2000. - Vol. 153. - P. 37-65.
5. Yonggang Jin, Jozo C. Diniz da Costa, G. Q. Lu. Proton conductive composite membrane of phosphosilicate and poly(vinyl alcohol) // *Solid State Ionics*. - 2007. - Vol. 178. - P. 937-942.
6. Martinelli A., Matic A., Jacobsson P., Burjesson L. Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes // *Solid State Ionics*. - 2006. - Vol. 177. - P. 2431-2435.
7. Jinli Qiao, Takeo Hamaya, Tatsuhiro Okada. New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP)-modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propane-sulfonic acid(PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs) // *Polymer*. - 2005. - Vol. 46. - P. 10809-10816.
8. Ткаченко Т. В., Бортишевський В. А., Моторний В. Г. Новая методика исследования транспорта протонов в органических ионообменных мембранах // *Катализ и нефтехимия*. - 2003. - № 12. - С. 84-87.

I. Stadniy, V. Konovalova, V. Yevdokimenko,
A. Burhan, V. Bortishevsky

PROTON CONDUCTIVE MEMBRANES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND POLYSTYRENESULFONIC ACID

A method for formation of proton conductive membranes based on polyvinyl alcohol cross linking with glutaraldehyde and polystyrenesulfonic acid (PSSA) addition as proton conducting substance has been developed. Main characteristics of developed membranes in dependence on concentration of forming solution, cross linking degree and PSSA concentration have been studied. Resulting membranes have sufficient mechanical strength, low methanol permeability $1,1 \cdot 10^{-7}$ sm²/s and ionic exchange capacity of 0,92 mequiv/g. Proton conductivity of the developed membranes was three times higher, than that of the MF-4-SK industrial membrane.