

УДК 678.686:661.878.271.185

Протонпровідні епоксидні полімери: вплив структури на електричні властивості

О.К. Матковська¹, Є.П. Мамуня¹, М.І. Шандрук¹, О.В. Зінченко¹, Є.В. Лебедєв¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

² Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres
UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

Синтезовано протонпровідний матеріал на основі сумішей епоксидних ароматичного та аліфатичного олігомерів, тверднення яких проводилось протонвмісним отверджувачем каталітичної дії – фосфорвольфрамовою гетерополікислотою. Проаналізовано залежність провідності отриманих у процесі гомополімеризації епоксидних систем від хімічної будови вибраного епоксидного олігомеру. Запропоновано перспективні напрями подальшого покращення електричних властивостей епоксидних протонпровідних матеріалів.

Ключові слова: епоксидний олігомер, гетерополікислота, протонна провідність, електричні властивості, температура склування.

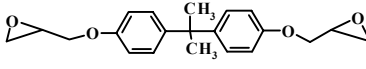
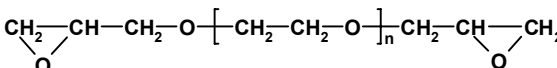
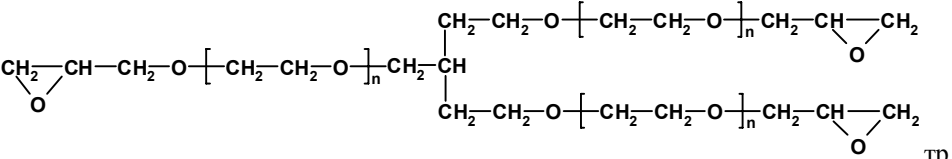
Вступ.

При створенні сучасних приладів все більша потреба виникає в протонпровідних твердополімерних системах. Протонпровідні полімери використовують як матеріали для створення твердих електролітів в автономних джерелах струму, електродів в електрохімічних приладах, для створення мембран і каталітичних систем [1], як компоненти сенсорів [2] і т. д. Зокрема, центральним компонентом екологічно чистого та ефективного джерела енергії – паливного елемента, є протонпровідні полімерні електролітні мембрани [3]. Єдина протонпровідна мембрана для низькотемпературних паливних елементів, що випускається на сьогодні в промисловому масштабі, – Nafion має ряд недоліків: високу проникність відносно рідких палив, незадовільну термостабільність, вузький температурний інтервал експлуатації [4], його синтез достатньо складний, що відображається в ціні, яка в десятки разів вища за вартість звичайних полімерів. Це приводить до безперервного пошуку нових протонпровідних полімерних матеріалів. Зокрема, новий напрям досліджень, що ефективно розвивається, пов'язаний з синтезом гібридних полімерних мембран, наприклад, розроблені золь-гель методом амфіфільні органо-неорганічні гібридні мембрани на основі місткових полісилоксанів з кислотними фрагментами фосфорвольфрамової гетерополікислоти (ФВК) [5]. Високий рівень протонної провідності гетерополікислот, яка для випадку ФВК досягає значення 0,17 См/см [6], спонукає використовувати їх при створенні

електропровідних полімерних матеріалів золь-гель [7] методом або шляхом допування вихідного матеріалу [8–11]. Також можливе створення поліелектролітних комплексів, в яких полікатиони вихідного полімеру за рахунок електростатичної взаємодії зв'язуються з поліаніонами [12, 13].

Раніше нами була показана можливість використання ФВК, одночасно, як отверджувача каталітичної дії для синтезу полімерних матеріалів на основі широко розповсюдженого епоксидіанового ароматичного олігомеру ЕД-20 (дигліцидилового ефіру бісфенолу А), і як протонвмісної добавки, яка надає провідності отриманому полімеру. Було вивчено зв'язок структурних характеристик і провідності, вплив термообробки на структуру та властивості таких матеріалів [14–16], проаналізовано вплив способу введення гетерополікислоти на провідність отриманих полімерних систем [17]. Проте поза увагою залишився вплив хімічної будови епоксидного олігомеру на протонну провідність полімерної системи. Наприклад, відомо, що наявність у складі ланок такого олігомеру як поліетилеоксид атомів кисню зі значною електрондонорною енергією викликає утворення зв'язків з катіонами [18], а переміщення катіонів від однієї кисеньвмісної ділянки до іншої при накладанні напруги залежить від сегментальної рухливості ланок (яка є функцією такої теплофізичної характеристики як температура склування) [19]. Тобто, можна припустити, що протонна провідність буде тим вищою, чим вища рухливість ланок (нижча температура склування) та чим

Таблиця. Епоксидні олігомери, вибрані для синтезу протонпровідних епоксиполімерних систем

Олігомер: (позначення)	Хімічна формула та назва	M_c , г/моль
ЕД	 <p>дигліцидиловий ефір бісфенолу А, ароматичний двофункціональний епоксидний олігомер</p>	374
ДЕГ	 <p>дигліцидиловий ефір поліетиленгліколю, аліфатичний двофункціональний епоксидний олігомер</p>	372
ЛО	 <p>ігліцидиловий ефір поліоксипропілентріолу, аліфатичний трифункціональний епоксидний олігомер</p>	782
ПЕО (для порівняння)	$\text{OH}-\text{CH}_2-\left[\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\right]_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>поліетиленоксид</p>	

вищий вміст електронегативних атомів (зокрема атомів кисню) в ланках полімеру. Епоксидні аліфатичні олігомери (таблиця) містять у складі ланцюга фрагменти з етерним киснем, тобто їхня хімічна будова схожа на будову поліетиленоксиду (ПЕО), що дає змогу взяти їх за основу при створенні протонпровідних полімерних матеріалів.

Метою дослідження було вивчення впливу будови вихідного епоксидного олігомеру (ЕО), ароматичного або аліфатичного, а також співвідношення вказаних олігомерів в їх суміші на провідність отриманих епоксидних полімерних матеріалів, отверднених ФВК.

Експеримент.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції, отримані затвердненням сумішей епоксидних олігомерів (таблиця) водним розчином фосфорвольфрамової гетерополікислоти $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, таким чином, щоб співвідношення ЕО/суха ФВК/вода в досліджуваних системах було 99/1/3 мас.ч в усіх випадках. Для отримання суміші епоксидних смол ароматичний олігомер ЕД змішували з аліфатичним олігомером ДЕГ або ЛО за співвідношення (100/0; 75/25; 50/50; 25/75 і 0/100 %).

Для синтезу протонпровідного епоксидного полімеру спершу розтерту в порошок і висушену до постійної маси кристалічну ФВК змішували з водою до повного розчинення кислоти з отриманням розчину 25 %-вої концентрації, що відповідає співвідношенню ФВК/вода = 1/3 мас.ч. Епоксидні олігомери змішували, далі до суміші ЕО добавляли розчин ФВК і ретельно перемішували 3–5 хв. Реакційну суміш

розливали у тефлонові форми для отримання зразків товщиною 0,5–1,0 мм, які витримували протягом доби за кімнатної температури з наступним доотвердненням за температури 80 °С протягом 3 год.

Діелектричні спектри реєстрували на діелектричному аналізері високого розширення “Новоконтроль альфа” (Лабораторія полімерних та біоматеріалів університету Клод Бернард Ліон 1) з Новоконтроль кватро кріосистемою, що обладнана двоелектродною схемою, в частотному діапазоні 10^{-1} – 10^7 Гц і температурному інтервалі від -40 до +200 °С. Швидкість нагрівання становила 5 °С/хв. Дані проаналізовано з використанням програмного забезпечення “Новоконтроль WinDETA” версії 3.8.

Теплофізичні характеристики вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії. Калориметричні вимірювання проводили на приладі TA Instruments DSC Q2000, що знаходиться в Центрі Колективного Користування науковими Приладами НАН України на базі Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, в інтервалі температур від -50 до +170 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв. Температури склування (T_g) визначали як середину переходу склування на ДСК кривих при другій прогонці.

Результати дослідження та їх обговорення.

Для того, щоб проаналізувати вплив співвідношення епоксидних олігомерів ЕД/ДЕГ на властивості отриманих полімерних систем, на рис. 1 наведено ізотерми дійсної частини комплексної провідності (σ''), яку було використано для оцінки електропровідності досліджуваних систем, за різного співвідношення ароматичного та аліфатичного ЕО в реакційній суміші,

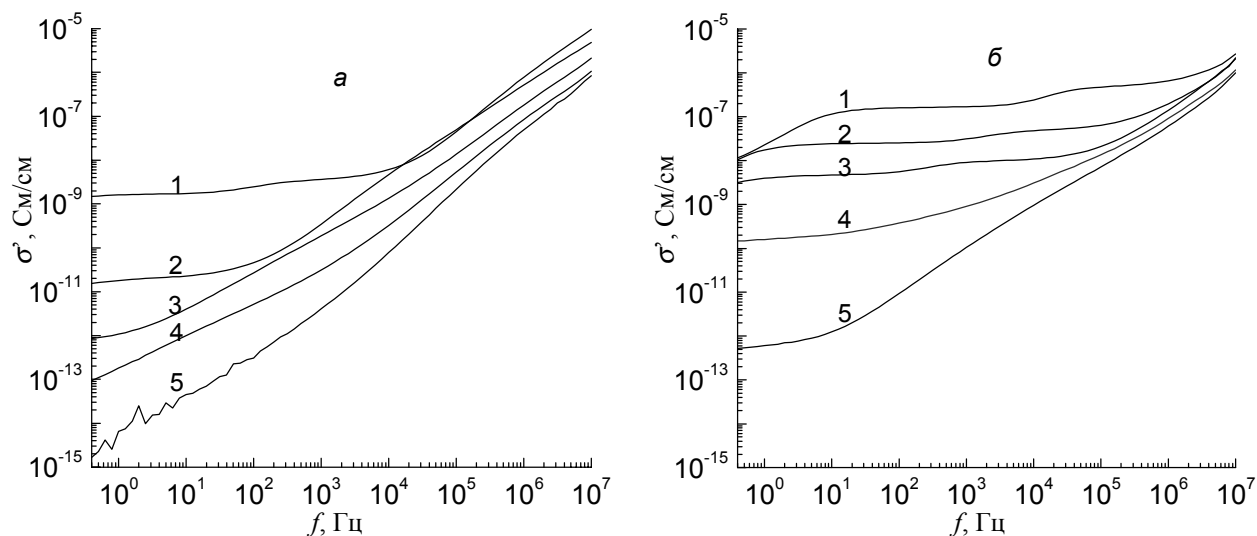


Рис. 1. Ізотерми σ' для епоксидної системи ЕО/ФВК/вода = 99/1/3 за співвідношення олігомерів ЕД/ДЕГ: 1 – 0/100; 2 – 25/75; 3 – 50/50; 4 – 75/25 і 5 – 100/0 % за температури 20 (а) і 120 °С (б)

отримані за температури 20 (рис. 1а) та 120 °С (рис. 1б). Очевидно, що склад суміші ЕО та температура, за якої проведено вимірювання, впливають на величину σ' і характер отриманих кривих. Зокрема, на кривих наявні два плато провідності σ_1 і σ_2 (величини σ' при виході на поличку), що вказує на наявність у матриці полімеру ділянок з різними характеристиками, через які протон рухається послідовно при прикладенні електричної напруги до полімерного матеріалу. Зі зростанням у суміші ЕО, яку використовували для синтезу полімерного матеріалу, ароматичної складової ЕД, ці два плато поступово вироджуються в одне, що свідчить про утворення більш рівномірної структури матриці ароматичної природи, ніж аліфатичної. Підвищення температури вимірювання приводить до:

- росту рівня провідності (зокрема, в наведеному випадку за підвищення температури від 20 до 120 °С, рівень провідності зростає більш ніж на два порядки);

- зміщення плато провідності σ_1 і σ_2 в високочастотну область.

Для суміші ЕД/ЛО отримано подібні дані.

Рівень провідності (σ_1) для епоксидних полімерних матеріалів, отриманих на основі суміші ароматичного ЕД та аліфатичних олігомерів ДЕГ (рис. 2а) та ЛО (рис. 2б) і відповідні температури склування корелюють між собою. За зростання вмісту аліфатичного олігомеру від 0 до 100 % у суміші ЕО температура склування знижується від +100 до -27 °С при використанні ДЕГ і до -32 °С для ЛО, що спричиняє підвищення молекулярної рухливості ланцюгів епоксидної матриці за температури вимірювань. Збільшення вмісту вказаних аліфатичних смол також сприяє зростанню кількості етерного кисню в хімічній будові отриманих електроактивних полімерних матеріалів, що, очевидно, також сприяє перенесенню протона. Отже, внаслідок сумарного впливу вказаних факторів при зростанні вмісту аліфатичного олігомеру від 0 до

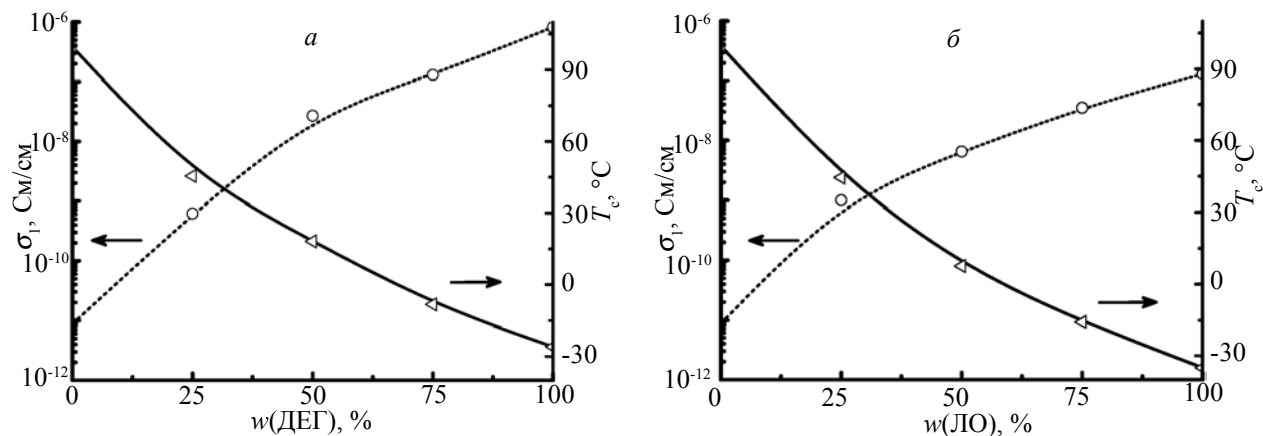


Рис. 2. Провідність (за температури 120 °С) та температури склування для епоксидних систем ЕО/ФВК/вода = 99/1/3 на основі сумішей епоксидних олігомерів: ЕО = ЕД/ДЕГ (а) і ЕО = ЕД/ЛО (б)

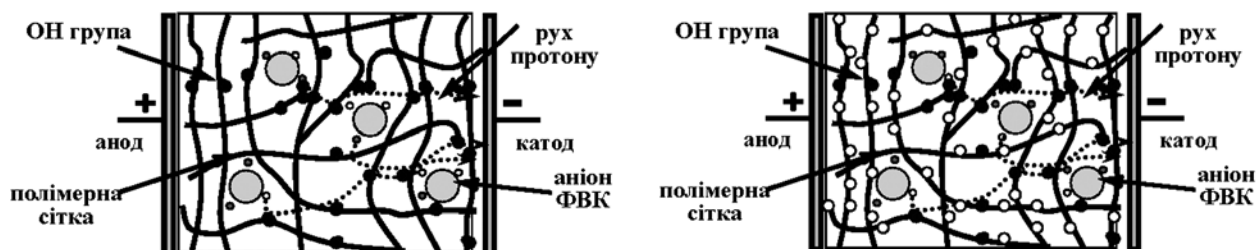


Рис. 3. Схема переносу заряду в епоксидній матриці, сформованій на основі: ароматичного епоксидного олігомеру ЕД (а); аліфатичного епоксидного олігомеру ЛО або ДЕГ (б)

100 % в суміші ЕО, відбувається зростання провідності на 5 (ДЕГ) і 4 порядки (ЛО) за температури 120 °С. Вказана температура вимірювань вибрана з огляду того, щоб усі досліджувані системи перебували в високоеластичному стані.

Низьке значення провідності у випадку ароматичної матриці полімерної системи на протигагу вищим значенням провідності (рис. 2) у випадку аліфатичної матриці вказує на відмінності в механізмах переносу заряду у зазначених системах. Оскільки вільна вода (згідно з даними термогравіметричного аналізу) в досліджуваних полімерах відсутня, то провідне середовище для протонів, джерелом яких є гетерополікислота, має бути іншої природи. Вода, введена в реакційну суміш при синтезі полімеру (як розчинник ФВК), витрачається в реакції полімеризації, утворюючи ОН-групи в місцях обриву полімерного ланцюга [15]. При накладанні електричного поля достатньої напруженості протони кислоти набувають енергії, необхідної для переміщення протона до найближчої гідроксильної групи полімерного ланцюга з утворенням $-OH_2^+$ комплексу, який в подальшому руйнується і утворюється новий комплекс з наступною найближчою ОН-групою, прямуючи таким чином до від'ємно зарядженого електрода (рис. 3а). У випадку використання аліфатичних смол очевидно, що протонпровідним середовищем (середовищем, яке сприяє руху протона) є полімерна матриця, яка містить етерний кисень, чим власне і був зумовлений вибір аліфатичних олігомерів для створення протонпровідних матеріалів (рис. 3б).

Також слід враховувати, що епоксидний полімер на основі ароматичного олігомеру за кімнатної температури перебуває в склоподібному стані, а на основі аліфатичних олігомерів – у високоеластичному, що полегшує перенесення заряду. Для випадку сумішей смол, зі збільшенням вмісту в суміші олігомерів аліфатичної складової від 0 до 100 %, знижується температура склування (полімер переходить зі склоподібного до високоеластичного стану за температури навколишнього середовища) і модель провідності поступово змінюється з наведеної на рис. 3а до наведеної на рис. 3б.

Рівень провідності, досягнутий на цьому етапі, не достатній для використання епоксидних полімерів як

протонпровідних мембран. Але проведені дослідження, поряд з наявними літературними даними, показують перспективність подальших робіт в області синтезу епоксидних протонпровідних полімерних матеріалів. У першу чергу, полімерна матриця повинна сприяти руху протона, тобто містити електронегативні атоми та групи в будові ланцюгів. Цього можна досягнути вибором та модифікацією епоксидного олігомеру або їх суміші, або ж введенням у систему додаткового протонпровідного середовища, яке б розподілилось у полімерній матриці. Спрямований вибір епоксидного олігомеру дасть можливість отримати полімерний матеріал з підвищеними фізико-механічними властивостями, що дасть змогу використовувати отриманий протонпровідний матеріал за підвищених температур, зокрема для використання в твердополімерних паливних елементах, що працюють за температури вище 100 °С.

Ще одним напрямом підвищення провідності епоксидного матеріалу є збільшення вмісту центрів – донорів протонів, у матриці полімеру. Реалізація цього завдання можлива завдяки вибору розчинника ФВК, який сповільнюватиме реакцію полімеризації. Необхідність сповільнення реакції полімеризації при введенні підвищених кількостей каталізатора зумовлена тим, що високі швидкості каталізу в поєднанні з екзотермічністю реакції підвищують температуру реакційного об'єму до значень, за яких можливий розклад утвореного полімеру.

Отже, для створення протонпровідного епоксиолімерного матеріалу необхідно підібрати розчинник ФВК, який відповідатиме таким вимогам:

- буде зменшувати реакційну активність гетерополікислоти внаслідок блокування її активного центру, що дасть змогу регулювати швидкість гомополімеризації епоксиду;
- виконуватиме роль протонпровідного середовища, сприяючи перенесенню протонів;
- буде здатним працювати за підвищених температур.

Можна прогнозувати, що при вдалому підборі реагентів та умов синтезу можна отримати конкурентоздатний доступний епоксидний протонпровідний матеріал з високими фізико-механічними характеристиками та протонною провідністю на рівні 10^{-2} – 10^{-3} См/см,

що наближається до провідності гетерополікислот.

Висновки.

Синтез епоксидного полімеру за допомогою отверджувача каталітичної дії – фосфорвольфрамової гетерополікислоти, яка є одночасно і джерелом протонів, дав змогу отримати протонпровідну епоксидну систему, причому рівень провідності залежить від хімічної будови вихідного олігомеру.

Завдяки синтезу полімерів з використанням аліфатичних епоксидних олігомерів, у хімічній будові ланок яких є високий вміст етерного кисню, та які

характеризуються низькими значеннями температур склування (тобто підвищеною рухливістю ланок ланцюга), можна досягнути більш високого рівня протонної провідності, ніж при використанні ароматичних епоксидних олігомерів.

Отримання протонпровідного епоксидного полімерного матеріалу з підвищеними значеннями провідності можливе завдяки підбору реагентів та умов тверднення, хімічної модифікації епоксидного олігомеру.

Література

1. Нечитайлов А.А., Хамова Т.В., Ременюк А.Д., Шилова О.А., Томасов А.А. // Электрохимия. – 2008. - **66**, №10. - С. 98-101.
2. Васильев А., Филиппов В., Добровольський Ю., Писарева А., Моритц В., Паломбари Р. // Электрохимия. - 2007. - **43**, №5. - С. 593-601.
3. Добровольський Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. - 2007. - **43**, №5. - С. 515-527.
4. Сапурина И.Ю., Компан М.Е., Малышкин В.В., Розанов В.В., Стейскал Я. // Электрохимия. – 2009. - **45**, №6. - С. 744-754.
5. Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. - 2010. - **79**, №2. - С. 117-134.
6. Lavric I., Staiti P., Novak P., Hocevar S. // J. Power Sources. – 2001. – **96** – P. 303-320.
7. Kukovecz A., Balogi Z., Konya Z., Tobab M., Lentz P., Niwa S.-I. // Appl. Catal.: A General. – 2002. – **228**. – P. 83–92.
8. Colicchio I., Wenb F., Keula H., Simonb U., Moellera M. // J. Membr. Sci. – 2009. – **326**. – P.45–57.
9. Zhang H., Zhu B., Xu Y. // Solid State Ionics. – 2006. – **177**. – P.1123–1126.
10. Shao Z.-G., Joghee P., Hsing I.-M. // J. Membr. Sci. – 2004. – **229**. – P.43–49.
11. Lin C.W., Thangamuthu R., Yang C.J. // J. Membr. Sci.- 2005. – **253**. – P.23–29.
12. Cui Z., Liu C., Lu T., Xing W. // J. Power Sources. – 2007. – **167**. – P.94–99.
13. Rachipudi P.S., Kittur A.A., Choudhari S.K., Varghese J.G., Kariduraganavar M.Y. // Eur. Polym. J. – 2009. – **45**. – P.3116–3126.
14. Шандрюк М.І., Матковська О.К., Мамуня Є.П., Зінченко О.В., Лебедев С.В. // Полімер. журн.- 2010. - **32**, №4. - С. 349-354.
15. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Шандрюк М.І., Зінченко О.В., Лебедев С.В. // Полімер. журн.- 2012. - **34**, №1. - С. 16-21.
16. Матковська О.К., Мамуня Є.П., Штомпель В.І., Шандрюк М.І., Зінченко О.В., Лебедев С.В., Voiteux G. // Полімер. журн.- 2012. - **34**, №3. - С. 261-269.
17. Мамуня Є.П., Матковська О.К., Шандрюк М.І., Лебедев С.В. // ДНУ- 2013. - **34**, №1. - С. 72-76.
18. Кленко В.В., Жигір О.М. // Полімер. журн. - 2008.- **30**, №3. - С.246-250.
19. Gray F.M. Polymer Electrolytes. – London: Published Roysl Society of Chemistry. –1997. – 176 p.

Надійшла до редакції 2013 р.

Протонпроводящие эпоксидные полимеры: влияние структуры на электрические свойства

О.К. Матковская¹, Е.П. Мамуня¹, М.И. Шандрук¹, О.В. Зинченко¹, Е.В. Лебедев¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres
UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

Синтезирован протонпроводящий материал на основе смесей эпоксидных ароматического и алифатического олигомеров, отверждение которых проводилось протонсодержащим отвердителем каталитического действия – фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислотой. Проанализирована зависимость проводимости полученных в процессе гомополимеризации эпоксидных систем от химического строения выбранного эпоксидного олигомера. Предложены перспективные направления дальнейшего улучшения электрических свойств эпоксидных протонпроводящих материалов.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, гетерополиоксидная кислота, протонная проводимость, электрические свойства, температура стеклования.

Proton conductive epoxy polymers: influence of structure on electrical properties

О.К. Matkovska¹, Ye.P. Mamunya¹, M.I. Shandruk¹, O.V. Zinchenko¹, E.V. Lebedev¹, G. Boiteux², A. Serghei²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraline

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres
UMR CNRS 5223, 15 Boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

The proton conductive epoxy polymers based on the aromatic and aliphatic epoxy oligomers mixtures with using proton containing catalytic hardener, namely phosphotungstic heteropolyacid have been synthesized. The epoxy systems have been obtained due to reaction of homopolymerization. Dependence of the conductivity of the obtained epoxy systems of chemical structure of the epoxy oligomers has been analyzed. The perspective directions of the futher improvement of the electrical properties of the proton conducting epoxy materials have been proposed.

Key words: epoxy oligomer, heteropolyacid, protonic conductivity, electrical properties, glass transition temperature.