

УДК 54-126: 678.83

10.15407/polymerj.41.02.123

Синтез полімерів

## Полимерные органо-неорганические протонообменные мембраны на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения

*А.В. Стрюцкий<sup>1</sup>, О.А. Собко<sup>1</sup>, М.А. Гуменная<sup>1</sup>, Н.С. Клименко<sup>1</sup>, А.В. Кравченко<sup>2</sup>, В.В. Кравченко<sup>2</sup>, А.В. Шевчук<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
50, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Разработан способ получения золь-гель методом органо-неорганических полимерных протонообменных мембран с безводным механизмом проводимости на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения как допанта. Методом ИК-спектроскопии подтверждено строение синтезированных мембран. Теплофизические характеристики определены методами ДСК и ТГА. Показано, что синтезированные мембраны характеризуются аморфной структурой со значениями  $T_g$  в интервале температур от -12 до +30 °С и термической стабильностью до 250–280 °С. Протонная проводимость разработанных органо-неорганических полимерных протонообменных мембран по данным диэлектрической релаксационной спектроскопии составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см при температурах 100–120 °С в безводных условиях.*

**Ключевые слова:** олигомерная ионная жидкость, гиперразветвленное строение, органо-неорганическая полимерная протонообменная мембрана, золь-гель метод, ионная проводимость.

### Введение.

Топливные элементы (ТЭ) представляют собой перспективные высокоэффективные электрохимические источники электрической энергии, характеризующиеся экологической безопасностью и разнообразием возможных сфер использования, таких как стационарное электрооборудование, электромобили, портативная электроника и т.д. [1–7]. Среди известных типов ТЭ особое внимание привлекают полимерэлектrolитные ТЭ, ключевым элементом которых является полимерная протонообменная мембрана (ПОМ) [1–5]. На сегодняшний день наибольшее распространение как ПОМ получили алифатические перфторированные сульфокислотные иономеры типа «Nafion», функционирующие лишь при некотором увлажнении, что ограничивает температуру их эксплуатации до 80–90 °С [1–5]. В то же время повышение эффективности полимерэлектrolитных ТЭ связано с повышением температуры их функционирования до 100–200 °С [1–6].

Для повышения температуры функционирования ПОМ до 100–200 °С перспективной является замена водной протонопроводящей среды в их составе на безводные. Среди таких сред особое внимание привлекают ионные жидкости (ИЖ) благодаря их уникальным

свойствам (высокая ионная проводимость, термическая и электрохимическая стабильность и т.д.), которые, однако, склонны к диффузии из объема мембран, что приводит к ухудшению их функциональных характеристик [1, 2]. В качестве безводной ионопроводящей среды также применяются полимерные аналоги ИЖ (ПИЖ), температура перехода в вязко-текучее состояние которых, как правило, превышает 100 °С, а ионная проводимость существенно ниже классических ИЖ [8–10]. Такие соединения содержат в своем составе ионные группы (так-называемые «ионно-жидкостные группы», «ионно-жидкостные функции», «ионно-жидкостные фрагменты»), характерные для ИЖ [8, 9, 11–13]. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения об использовании в синтезе ПОМ олигомерных ИЖ (ОИЖ), занимающих промежуточное положение по ММ и проводимости между ИЖ и ПИЖ. Данный тип соединений впервые предложен нами в [11] как отдельное направление синтеза полиэлектrolитов. Еще одним перспективным подходом к созданию безводных ионпроводящих сред является применение олигоэтиленоксидов, которые вследствие высокой ММ и/или ковалентного присоединения к полимерной составляющей,

прочно удерживаются в составе ПОМ [4].

В рамках подхода к синтезу ПОМ с неводной протонопроводящей средой нами предложено направление создания органо-неорганических полимерных ПОМ с олигоэтиленоксидной протонопроводящей средой, способных к проводимости в безводных условиях при температуре выше 100 °С [4, 7, 14]. Неорганическая кремнийоксидная составляющая придает мембранам такого типа высокие химическую и термическую стабильность, а также механическую прочность, а органическая составляющая обеспечивает их гибкость [1, 4]. В развитие данного направления нами было предложено использование в синтезе ПОМ олигомерных наноструктурирующих агентов – протонодонорных допантов звездообразного [15] и гиперразветвленного [16] строения. Амфифильность и полифункциональность таких допантов способствует их структурированию в составе ПОМ, что обеспечивает условия формирования упорядоченных протонопроводящих каналов, как одного из основных условий обеспечения высокого уровня протонной проводимости [3, 4, 7].

Ранее нами разработан метод синтеза анионной протонной ОИЖ гиперразветвленного строения (ГРП-ОИЖ) [11, 12, 17], содержащей имидазолий сульфатные ИЖ-группы. Данное соединение сочетает в себе протонодонорные свойства со способностью к протонной проводимости в безводных условиях при температуре выше 100 °С [11, 17], а также преимущества, присущие гиперразветвленным полимерам, в частности высокую плотность концевых функциональных групп, что делает его перспективным допантом для синтеза ПОМ. Также предложенное соединение характеризуется амфифильностью строения, способствующей его структурированию с образованием упорядоченной ионопроводящей среды.

В данном исследовании в рамках предложенного нами подхода к синтезу ПОМ разработанная анионная протонная ГРП-ОИЖ использована в качестве допанта – наноструктурирующего агента при получении золь-гель методом органо-неорганических мембран, способных к протонной проводимости при температуре выше 100 °С в безводных условиях. Исследованы структура и некоторые свойства синтезированных гибридных мембран, в том числе протонная проводимость при отсутствии увлажнения.

#### Экспериментальная часть.

Синтез протонной анионной ГРП-ОИЖ ГРП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> осуществляли в соответствии с разработанной ранее нами методикой [11, 17]. Исходный для проведения золь-гель процесса α,ω-диалкоксисилильный оксиэтиленуретанмочевинный олигомер ОЭГ-Si получали согласно ранее предложенной нами методике [15] и использовали в виде 70 %-го раствора в ДМФА.

#### Синтез органо-неорганических ПОМ золь-гель методом.

К 1,30 г предварительно полученного раствора

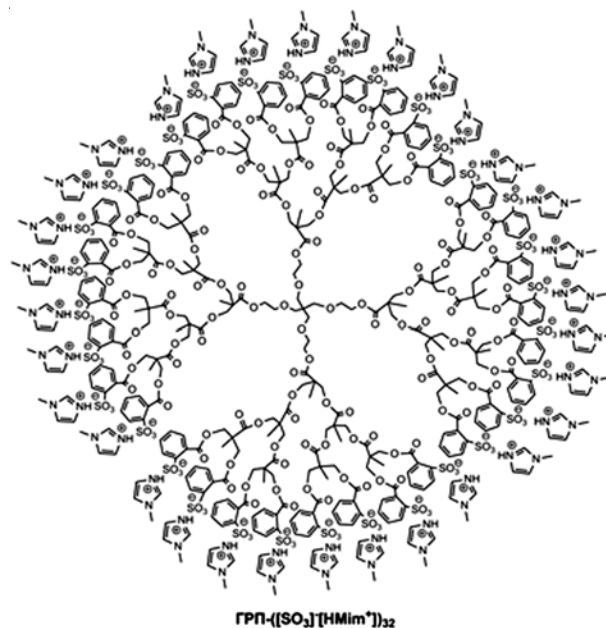
олигомера ОЭГ-Si (0,91 г, 0,00051 моль вещества) в ДМФА прибавляли 0,61 г (0,00252 моль) фенилтриэтоксисилана (ФТЭС, “Aldrich”, 98 %) в 2 мл ДМФА и гомогенизировали полученную смесь в течение 5 мин. Далее в реакционную смесь вводили синтезированную ГРП-ОИЖ ГРП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> в качестве допанта в 1–2 мл ДМФА при его массовом соотношении с ОЭГ-Si и ФТЭС, равным 45 : 30 : 25 (мембрана PEM-25HMim), 30 : 20 : 50 (мембрана PEM-50HMim) и 15 : 10 : 75 (мембрана PEM-75HMim) соответственно с последующим перемешиванием в течение 5 мин. Далее к раствору прибавляли 0,1н HCl в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение воды и этоксильных групп и перемешивали в течение 3–5 мин. Полученную 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.

#### Методы исследования.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см<sup>-1</sup>.

Теплофизические свойства изучали методами ТГА и ДСК. Потерю массы и температуру начала термоокислительной деструкции (T<sub>d</sub>) определяли используя прибор Q 50 (“TA Instruments”, USA) в температурном интервале от комнатной до 700 °С со скоростью нагревания 20 °С/мин в атмосфере воздуха. Теплофизические характеристики определяли на приборе Q 2000 (“TA Instruments”, USA) на воздухе в температурном интервале от -90 до +200 °С со скоростью нагревания 20 °С/мин.

Ионную проводимость (σ<sub>dc</sub>) синтезированных ПОМ определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 40–120 °С



Схема

с использованием импедансметра Z-2000 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял от 1 Гц до 2 МГц. Перед началом исследования образцы прогревали до температуры 100 °С в течение 30 мин для удаления сорбированной из воздуха влаги.

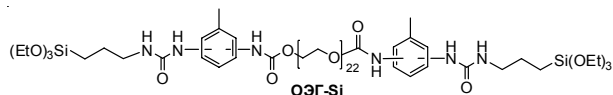
#### Результаты исследования и их обсуждение.

Синтез протонной анионной ОИЖ гиперразветвленного строения ГРП- $([\text{SO}_3^-][\text{HMim}^+])_{32}$ , предложенной нами ранее в [11, 17], базируется на исчерпывающем ацилировании полиэфирполиола Voltorn®N30 третьей генерации, содержащего 32 концевые первичные гидроксильные группы, циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты с последующей нейтрализацией сульфокислотных групп продукта реакции эквивалентным количеством N-метилимидазола.

Следует отметить, что при формировании ионных групп осуществляется полный перенос протона от сульфокислотной группы к N-метилимидазолу, исходя из разности соответственных значений  $pK_a$  кислотной группы и основания [15].

Разработанная ГРП-ОИЖ проявляет как протондонорные свойства, так и способность к протонной проводимости в безводных условиях за счет подвижного протона в составе ионных групп [11, 17], что делает ее перспективным допантом для синтеза ПОМ. Благодаря олигомерной природе данное соединение обладает пониженной диффузией в сравнении с классическими ИЖ, и это способствует его удержанию как допанта в объеме ПОМ в процессе эксплуатации [1, 4]. Амфифильность и высокая плотность концевых ионных групп в составе предложенной ГРП-ОИЖ способствует процессам ее структурирования с образованием упорядоченной ионопроводящей среды. Следует отметить, что в данном исследовании впервые ГРП-ОИЖ использована в виде допанта в синтезе ПОМ как таковых.

В качестве олигомерного алкоксисилильного прекурсора для синтеза мембран предложено использовать ранее разработанный нами  $\alpha,\omega$ -ди(триэтоксисилил)эфируретанмочевинный блочный олигомер ОЭГ-Si следующего строения [15]:



Наличие этоксисилильных групп в составе данного олигомера обеспечивает его способность к золь-гель превращениям, а ОЭГ составляющая придаёт ему пленкообразующие свойства, способность к сольватации ионных групп допанта и транспорту протонов в безводных условиях [4]. Перенос протона в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых фрагментов по механизму Гротгуса (Grotthuss) [4, 7, 15]. Наличие в составе прекурсора ОЭГ-Si уретаномочевинных жестких сегментов, склонных к самоассоциации, способствует его структурированию в

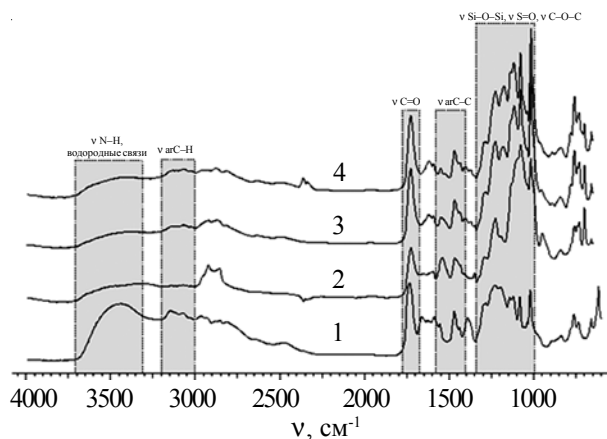


Рис. 1. ИК-спектры синтезированной ГРП-ОИЖ и ПОМ: 1 – ГРП- $([\text{SO}_3^-][\text{HMim}^+])_{32}$ ; 2 – PEM-25HMim; 3 – PEM-50HMim; 4 – PEM-75HMim

процессе золь-гель синтеза с формированием упорядоченной олигоэфирной протонпроводящей фазы, что является одним из основных условий обеспечения высокого уровня протонной проводимости [3, 4, 7, 15]. Поскольку образуемая в ходе золь-гель процесса пленка из данного олигомера не обладала достаточной механической прочностью, в качестве матричного полимера (ОЭГ-Si-M) был использован его сополимер с ФТЭС в соотношении 3 : 2 по массе соответственно.

Допант вводили в состав ПОМ на стадии смешения реагентов в количестве 25 % (PEM-25HMim), 50 % (PEM-50HMim) и 75 % (PEM-75HMim) по массе. Синтезированные мембраны с содержанием допанта 25 и 50 % представляют собой прозрачные, эластичные, прочные пленки, нерастворимые в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей, в то время как мембрана с 75 %-ным содержанием допанта является высокоэластичным липким непрочным материалом. Толщина полученных пленочных материалов варьировалась от 100 до 150 мкм.

ИК-спектры синтезированных ПОМ подобны, однако значительно усложнены в сравнении с таковыми ГРП-ОИЖ вследствие суперпозиции полос поглощения используемого допанта с полосами поглощения матричного органо-неорганического сшитого полимера ОЭГ-Si-M (рис. 1). В спектрах ПОМ присутствуют полосы поглощения валентных колебаний Si–O–Si-связей при 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$ , перекрывающиеся с таковыми S=O (ионные группы) и C–O–C (ГРП и ОЭГ фрагменты) связей, C=O-связей уретановых групп при 1724  $\text{cm}^{-1}$ , перекрывающиеся с сигналами карбонильных связей сложноэфирных фрагментов, N–H-связей уретановых фрагментов при 3300–3700  $\text{cm}^{-1}$ , перекрывающиеся с таковыми водородных связей, образуемых ионными группами, а также C–C- и C–H-связей ароматических колец при 1400–1600 и 3000–3200  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, перекрывающиеся с таковыми ароматических фрагментов ГРП-ОИЖ [18].

Таблица. Состав и физико-химические свойства ГРП-ОИЖ и ПОМ на ее основе

Образец	Содержание допанта, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{dc} \cdot 10^3, \text{Cm/cm}$	
					100 $^\circ\text{C}$	120 $^\circ\text{C}$
ГРП-([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [HMim <sup>+</sup> ]) <sub>32</sub>	100	-9,2 <sup>a</sup>	-	279 <sup>a</sup>	3,220 <sup>a</sup>	-
ОЭГ-Si-M	-	-24 <sup>b</sup>	-	283 <sup>b</sup>	-	-
РЕМ-25НМim	25	4,1	-	254	0,087	0,190
РЕМ-50НМim	50	4,0	30	257	0,083	0,225
РЕМ-75НМim	75	-12	-	279	4,670	8,110

<sup>a</sup>данные работы [11]; <sup>b</sup>данные работы [15].

Теплофизические свойства и структура синтезированных ПОМ исследованы методом ДСК. Введение в состав матричного полимера допанта в количестве 25 и 50 % мас. (ПОМ РЕМ-25НМim и РЕМ-50НМim соответственно) сопровождается значительным повышением значения его  $T_g$  (таблица) при сохранении аморфной структуры, что свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии катионов ионных групп и атомов кислорода олигооксиэтиленовых цепей [4, 7, 15].

При этом для мембраны РЕМ-50НМim наблюдается проявление второй  $T_g$ , равной 30  $^\circ\text{C}$ , свидетельствующей об образовании более плотных структур, вероятно связанных с процессами формирования ионных мультиплетов и их кластеров [19]. Увеличение содержания допанта до 75 % мас. (РЕМ-75НМim) сопровождается понижением  $T_g$  (таблица), значение которой становится близким к таковому исходного допанта. Последнее, вероятно, связано с изменением характера ионной ассоциации ГРП-ОИЖ вследствие ее высокой концентрации.

Согласно результатам ТГА (таблица), введение допантов в матричный полимер в количестве 25 и 50 % мас. приводит к значительному падению термической стабильности ( $T_d$ ) практически в равной степени. При

максимальном содержании допанта (75 % мас.) термическая стабильность ПОМ становится такой же, как и у исходного допанта, что обусловлено высоким содержанием последнего.

Протонную проводимость ( $\sigma_{dc}$ ) синтезированных ПОМ в безводных условиях в температурном диапазоне 40–120  $^\circ\text{C}$  исследовали методом диэлектрической релаксационной спектроскопии. Возрастание проводимости с повышением температуры (рис. 2) указывает на ее ионный тип [20].

Профиль кривых температурных зависимостей проводимостей свидетельствует об определяющей роли свободного объема в процессе протонного переноса [7, 15].

Введение допанта в количестве 25 и 50 % мас. в матричный органо-неорганический полимер (ПОМ РЕМ-25НМim и РЕМ-50НМim соответственно) сопровождается падением проводимости на 0,5–1,0 порядка, что обусловлено сшитой структурой полученных ПОМ и уменьшением концентрации носителей заряда. При этом проводимость ПОМ с содержанием допантов 25 и 50 % мас. характеризуется близкими значениями, в то время, как увеличение содержания допанта до 75 % мас. (ПОМ РЕМ-75НМim) сопровождается повышением проводимости на порядок. Очевидно, такое поведение мембран связано с уменьшением жесткости структуры ПОМ при максимальном содержании допанта, о чем свидетельствует резкое уменьшение значения  $T_g$  (таблица), а также значительным увеличением содержания носителей заряда. Следует отметить, что мембрана РЕМ-75НМim характеризуется наивысшими значениями проводимости в серии полученных мембран, значения проводимости которой составляют  $4,67 \cdot 10^{-3}$  и  $8,11 \cdot 10^{-3}$  См/см при температурах 100 и 120  $^\circ\text{C}$  соответственно в безводных условиях (таблица). При этом проводимость данной мембраны становится равной проводимости исходного допанта при  $T = 80$   $^\circ\text{C}$  (рис. 2), а при  $T = 100$   $^\circ\text{C}$  – в 1,5 раза выше таковой. Такое поведение мембраны может быть обусловлено ее оптимальной структурой для реализации протонного переноса: при высоком содержании допанта как носителя зарядов значение  $T_g$  ПОМ ниже значения  $T_g$  допанта, что свидетельствует о высокой подвижности сформированной в мембране протонопроводящей среды, которая в сочетании с развитой сеткой водородных

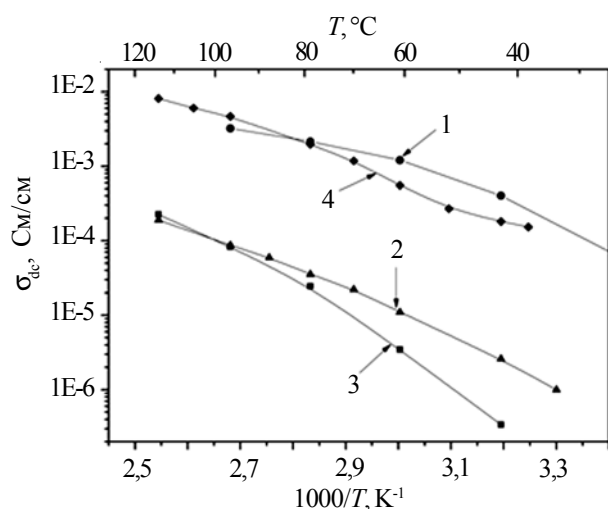


Рис. 2. Температурные зависимости протонной проводимости синтезированной ГРП-ОИЖ и ПОМ: 1 – ГРП-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub>; 2 – РЕМ-25НМim; 3 – РЕМ-50НМim; 4 – РЕМ-75НМim

связей и наличием олигооксиэтиленовых фрагментов, содействующих диссоциации ионных групп, обеспечивает эффективный протонный перенос.

#### Выводы.

Таким образом, разработан метод синтеза органо-неорганических полимерных ПОМ с безводным механизмом протонной проводимости на основе протонной анионной ОИЖ гиперразветвленного строения. При этом в данном исследовании ОИЖ впервые использована в качестве допанта для синтеза ПОМ как таковых.

Строение синтезированных мембран подтверждено методом ИК-спектроскопии.

По результатам ДСК предложенные ПОМ характеризуются аморфной структурой, а значения их  $T_g$  и характер структурирования определяются содержанием допанта в их составе. Методом ТГА установлено, что максимальной термической стабильностью характеризуются ПОМ с наибольшим содержанием

допанта, в то время как уменьшение содержания последнего сопровождается значительным снижением термической стабильности ПОМ.

Протонная проводимость разработанных мембран составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см при температурах 100–120 °С в безводных условиях. Наивысшим уровнем проводимости характеризуется ПОМ с максимальным содержанием допанта. Полученные результаты позволяют рассматривать разработанную ГРП-ОИЖ как эффективный допант, а органо-неорганические ПОМ, синтезированные на ее основе, – как перспективные твердополимерные электролиты для использования в полимерэлектролитных ТЭ, функционирующих при температуре выше 100 °С в безводных условиях.

*Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій».*

## Литература

1. Dnaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 2014, **469**: 379–396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>
2. Hernández-Flores G., Poggi-Varaldo H.M., Solorza-Feria O. Comparison of alternative membranes to replace high cost Nafion ones in microbial fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, no. 48: 23354–23362. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.206>
3. Michau M., Barboiu M. Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, no. 34: 6124–6131. <https://doi.org/10.1039/b908680c>
4. Shevchenko V.V., Stryutskii A.V., Klimenko N.S. Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method. *Theor. Exp. Chem.*, 2011, **47**, no. 2: 67–92. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9187-9>
5. Zhang F., Bao X., Liu Q., Huang M. High temperature polymer electrolyte membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and POSS incorporated ionic liquid. *J. Chem. Eng. Mater. Sci.*, 2014, **2**, no. 4: 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.029>
6. Tripathi B.P., Shahi V.K. Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, no. 7: 945–979. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005>
7. Shevchenko V.V., Stryutskiy A.V., Gumennaya M.A., Lysenkov E.A., Klimenko N.S. Organo-neorganicheskiye membrany so svoystvami bezvodnykh protonprovodyashchikh elektrolitov, poluchennyye zol-gel metodom. *Dop. NAN Ukriny*, 2010, no. 8: 157–162.
8. Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, no. 7: 1009–1036. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002>
9. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s. *Electrochim. Acta*, 2015, **175**: 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>
10. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Y.S. Polymer ionic liquids: Synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials, Chapter 9. In book: *Electrochemical properties and applications of ionic liquids*. Ed.: Torriero A.A.J., Shiddiky, M. J. A. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010: 203–298. ISBN 978-1617289422.
11. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*, 2014, **55**, no. 16: 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>
12. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, no. 23: 12570–12596. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01833>
13. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength. *Macromolecules*, 2016, **49**, no. 22: 8697–8710. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01562>
14. Stryutskiy A.V., Lysenkov E.A., Gumennaya M.A., Zolotarev A.R., Vortman M.Ya., Klimenko N.S., Shevchenko V.V. Protonprovodyashchiye organo-neorganicheskiye polimernyye membrany na osnove funktsionalizirovannykh alkoksilisililnykh prekursorov, poluchennyye zol-gel metodom. *Polimer. zhurn.*, 2010, **32**,

no. 5: 383–387.

15. Shevchenko V.V., Stryutskii A.V., Bliznyuk V.N., Klimenko N.S., Shevchuk A.V., Lysenkov E.A., Gomza Y.P. Synthesis, structure, and properties of anhydrous organic-inorganic proton-exchange membranes based on sulfonated derivatives of octahedral oligosilsesquioxanes and б,щ-di(triethoxysilyl) oligo(oxyethylene urethane urea). *Polymer Sci. B.*, 2014, **56**, no. 2: 216–228. <https://doi.org/10.1134/S1560090414020158>

16. Shevchenko V.V., Klimenko N.S., Stryutskiy A.V., Shevchuk A.V., Lysenkov E.A., Vortman M.Ya., Davidenko V.V. Polimernyye organo-neorganicheskiye protonprovodyashchiye membrany na osnove sulfirovannykh proizvodnykh giperrazvetvlennykh poliefirpoliolov. *Polimer. zhurn.*, 2013, **35**, no. 2: 157–164.

17. Shevchenko V.V., Stryutskiy A.V., Klimenko N.S., Yakovlev Yu.V. Protonnaya oligomernaya ionnaya zhidkost

giperrazvetvlennoy stroyeniya. *Dop. NAN Ukrayiny*, 2014, no. 2: 136–141.

18. Pretsch E., Bohlmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data. *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*. Berlin; New York: Springer, 2000: 421. ISBN 978-3-662-04201-4. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04201-4>

19. Pebalk D.A., Barmatov E.B., Shibaev V.P. Liquid-crystalline ionomers as a new class of mesomorphous polymeric systems. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, no. 6: 555–576. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000968>

20. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1995, **33**, no. 12: 1737–1750. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331205>

Поступила в редакцию 25 марта 2019 г.

## Полімерні органо-неорганічні протонобмінні мембрани на основі протонної аніонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови

О.В. Стрюцький<sup>1</sup>, О.О. Собко<sup>1</sup>, М.А. Гуменна<sup>1</sup>, Н.С. Клименко<sup>1</sup>, О.В. Кравченко<sup>2</sup>, В.В. Кравченко<sup>1</sup>, О.В. Шевчук<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії імені Л.М. Литвиненка НАН України

50, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Розроблено спосіб отримання золь-гель методом органо-неорганічних полімерних протонобмінних мембран з безводним механізмом провідності на основі протонної аніонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови як допанта. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено будову синтезованих мембран. Теплофізичні характеристики визначено методами ДСК і ТГА. Показано, що синтезовані мембрани характеризуються аморфною структурою зі значеннями  $T_g$  в інтервалі температур від -12 до 30 °С та термічною стабільністю до 250–280 °С. Протонна провідність розроблених органо-неорганічних полімерних протонобмінних мембран, згідно з даними діелектричної релаксаційної спектроскопії, становить  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см за температури 100–120 °С за безводних умов.*

**Ключові слова:** олігомерна іонна рідина, гіперрозгалужена будова, органо-неорганічна полімерна протонобмінна мембрана, золь-гель метод, іонна провідність.

## Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes based on anionic oligomeric ionic liquid of hyperbranched structure

*A.V. Stryutsky<sup>1</sup>, O.O. Sobko<sup>1</sup>, M.A. Gumenna<sup>1</sup>, N.S. Klimenko<sup>1</sup>, A.V. Kravchenko<sup>2</sup>, V.V. Kravchenko<sup>2</sup>, A.V. Shevchyuk<sup>2</sup>, V.V. Shevchenko<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of the National academy of sciences of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine  
50, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*A method for sol-gel synthesis of organic-inorganic polymeric proton-exchange membranes (PEM) with anhydrous mechanism of proton conductivity based on the protic anionic hyperbranched oligomeric ionic liquid (HBP-OIL) as a dopant was developed. These membranes contain oligoethyleneoxide component and HBP-OIL as anhydrous proton-conducting medium and the latter plays a role of proton-donating component. The structure of the synthesized membranes was confirmed by FTIR spectroscopy. Thermophysical characteristics were determined by DSC and TGA. According to DSC study the proposed membranes are characterized by an amorphous structure and their  $T_g$  values range from  $-12^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$ . It was shown that the values of  $T_g$  and the nature of structuring of the PEMs is determined by the content of the dopant in their composition. The PEM synthesized are thermally stable up to  $250\text{--}280^\circ\text{C}$ . The initial dopant and the PEM with the highest content of the dopant are characterized by a maximum thermal stability. The protic conductivity of the developed membranes according to the results of dielectric relaxation spectroscopy measurements is  $10^{-4}\text{--}10^{-3}\text{ S/cm}$  at temperatures of  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  under anhydrous conditions. The highest level of conductivity was reached for the PEM with a maximum content of the dopant. The conductivity of this membrane is  $4,67\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$  and  $8,11\cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$  at temperatures of  $100^\circ\text{C}$  and  $120^\circ\text{C}$ , respectively under anhydrous conditions.*

**Keywords:** oligomeric ionic liquid, hyperbranched structure, organic-inorganic polymeric proton-exchange membrane, sol-gel method, ionic conductivity.