



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.186>  
UDC: 544.623:678.745.8

LARISA KUNITSKAYA (ORCID: 0000-0001-7027-0231), TATYANA ZHELTONOZHSKAYA (ORCID: 0000-0001-5272-4244), STANISLAV NESIN (ORCID: 0000-0003-2162-3533), VALERY KLEPKO (ORCID: 0000-0001-8089-8305)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine

## POLYMERIC ION-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON PEO-CONTAINING INTRAMOLECULAR POLYCOMPLEXES

*In the present study, two series of solid solvent-free polymeric membranes based on diblock copolymers MePEO-*b*-PAAm (DBC) and triblock copolymers PAAm-*b*-PEO-*b*-PAAm (TBC), comprising chemically complementary poly(ethylene oxide) and poly(acryl amide) have been prepared by using casting technique. The dielectric properties of the prepared membranes in the frequency range of  $10^2$ – $10^5$  Hz at room temperature as a function of water content and the length of the PEO block, as well as the peculiarities of water absorption processes under variable humidity, were investigated. It was found out that increasing the length of the PEO block led to an increase in the ionic conductivity of the obtained membranes. Such results confirmed the significant contribution of oxyethylene chains in ensuring the conductivity of lithium and solar cell batteries. The increase of relative humidity from 33% to 98% resulted in the increase of conductivity of DBC and TBC membranes up to  $2.77 \cdot 10^{-6}$ – $8.48 \cdot 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>. According to the obtained results, block copolymers containing the interacting polymer components can be considered as potential solid polymer matrices for proton exchange membranes and they open the way for their application in fuel cells.*

**Keywords:** polyethylene glycol, polyacrylamide, intramolecular polycomplexes, polymer electrolytes.

УДК: 544.623:678.745.8

Лариса Куніцька, Тетяна Желтоножська, Станіслав Несін, Валерій Клепко  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

### ПОЛІМЕРНІ ІОН-ПРОВІДНІ МЕМБРАНИ НА ОСНОВІ ПЕО-ВМІСНИХ ІНТРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ПОЛІКОМПЛЕКСІВ

Отримано серію іон-провідних мембран, що містять асиметричні диблок-кополімери MePEO-*b*-ПАА (ДБК) і триблок-кополімери ПАА-*b*-PEO-*b*-ПАА (ТБК) із хімічно комплементарними блоками полі(етилен оксиду) (PEO) та полі(акриламід) (ПААм), а також їх частково гідролізовані похідні MePEO-*b*-П(ААм-ко-АК) (ДБКгідр) або (АК-ко-ААм)П-*b*-PEO-*b*-П(ААм-ко-АК) (ТБКгідр). Досліджено діелектричні властивості зазначених мембран за частоти у межах  $10^2$ – $10^5$  Гц за кімнатної температури та різних значень вологості зовнішнього середовища, а також особливості процесів водопоглинання за умов змінної вологості. Встановлено зростання іонної провідності всіх досліджених зразків зі збільшенням довжини поліетерного блока, що підтверджує припущення щодо визначального внеску оксетиленових ланцюгів у забезпечення струмопровідності літєвих і сонячних батарей. Встановлено, що зростання відносної вологості від 33 до 98 % збільшує струмопровідність полімерних плівок від  $6,56 \cdot 10^{-11}$ – $4,53 \cdot 10^{-10}$  до  $2,77 \cdot 10^{-6}$ – $8,48 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>. Отримані результати дають змогу вважати

Цитування: Kunitskaya Larisa, Zheltonozhskaya Tatyana, Nesin Stanislav, Klepko Valery. Polymeric ion-conducting membranes based on peo-containing intramolecular polycomplexes. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 3: 186–194. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.186>

© Publisher РН “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

блок-кополімери з комплементарними компонентами, що утворюють інтрамолекулярні полікомплекси, перспективними об'єктами для розробки струмопровідних мембран і відкривають шляхи для їх застосування в паливних елементах.

*Ключові слова:* поліетиленгліколь, поліакриламід, інтрамолекулярні полікомплекси, полімерні електроліти.

## Вступ

Останнім часом велика увага приділяється проблемам розроблення альтернативних способів отримання енергії, серед яких найбільш привабливими визнано паливні елементи [1–8]. Основним компонентом ПЕ вважаються полімерні протон-провідні мембрани, які забезпечують високу ефективність перетворення енергії хімічних зв'язків у електричну завдяки низькому омичному опору й відокремленню електрохімічних реакцій, які відбуваються в анодній та катодній областях.

У 1970-х роках фірма DuPont запропонувала на ринок перспективну мембрану Nafion на основі полімеру, що містила перфлуорований ланцюг з бічними перфлуорованими етерними відгалуженнями й кінцевими сульфогрупами [9]. Такі мембрани й досі активно використовують у паливних комірках завдяки їхній хімічній та механічній стійкості й високій протонній провідності в гідратованому стані. Однак вони мають деякі істотні недоліки, зокрема погану провідність за низької вологості й високої температури та високу вартість. Тому нині шукають цим мембранам альтернативу, досліджуючи інші модифіковані перфлуоровані матеріали, різноманітні сульфовані полімери: поліароматичні вуглеводні, полііміди, поліетеркетони, поліарилетерсульфони, полістирол, полібензімідазоли, а також поліелектролітні комплекси, дендритні полімери, органічні/неорганічні композиційні матеріали [9].

Більшість робіт у світі присвячена іон-провідним ПЕМ на основі поліетиленоксиду (ПЕО), які сьогодні широко застосовують у Li-батареях і сонячних елементах. Окремі вади ПЕО, такі як висока здатність до кристалізації або недостатня механічна стійкість, намагаються подолати за рахунок зшивання його ланцюгів; синтезу сегментованих полімерів (поліуретанів, полііоненів), а також блок- і прищеплених кополімерів з “жорсткими” компонентами (поліметакрилатами, полісилоксаном,

поліфосфазеном, полістиролом тощо); утворення наповнених композиційних матеріалів з наночастинками кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ), оксидами титану ( $\text{TiO}_2$ ) та алюмінію [10–12].

Ще один з напрямів отримання ТПЕ з пригніченням кристалізації ПЕО – використання інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтерПК) за участю ПЕО та протонодонорних полімерів, які утворюються завдяки кооперативним водневим зв'язкам [13]. Аморфна структура таких ІнтерПК і висока здатність зв'язувати іони, органічні сполуки й колоїдні частинки добре відома [3]. Проте можливість розпаду на окремі компоненти під впливом зовнішніх факторів або сильних конкурентів, які руйнують систему водневих зв'язків, погіршує формування й скорочує термін експлуатації багатокомпонентних твердих електролітів на основі ІнтерПК.

Більш перспективними з цього погляду можуть бути системи на основі ПЕО, які поєднують у собі властивості блок-кополімерів та ІнтерПК, а саме інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК). Між компонентами ІнтраПК, що взаємодіють між собою за рахунок кооперативних Н-зв'язків, додатково існують ковалентні зв'язки, тому такі системи стійкіші в конкурентних процесах при утворенні багатокомпонентних полімерних електролітів [14].

Раніше нами було встановлено, що макромолекули диблок- і триблок-кополімерів, утворених поліетиленгліколем (ПЕГ) чи його монометиловим етером (МеПЕГ) і поліакриламідом (ПАА), існують у вигляді інтрамолекулярних полікомплексів унаслідок взаємодії полімерних компонентів [15–17]. Ретельне дослідження зазначених кополімерів у блоковому стані показало, що утворення ІнтраПК призводить до руйнування кристалічної структури ПЕО-ланцюгів і, як наслідок, забезпечує існування однорідної аморфної структури. Наведені вище факти стали визначальними в цій роботі, де розглянуто можливості використання ПЕО-вмісних ІнтраПК як струмопровідних

Таблиця 1. Молекулярні параметри блок-кополімерів, отримані за даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та потенціометричного титрування

Кополімер	$M_n$ ПЕО, кДа	$M_n$ ПАА, кДа	$M_n$ кополімерів*), кДа	$n$ (**)
ДБК	5	222,5	227,5	27,7
ДБК <sub>гідр</sub>	5	223,1	228,1	22,6
ТБК	6	968	974	100
ТБК <sub>гідр</sub>	6	552	974	0,57
ТБК <sub>35</sub>	35	2023	2058	35,8

\*) Молекулярну масу кополімерів обчислювали за формулами:  $M_{\text{MePEO-ПAA}} = M_n_{\text{MePEO+MПAA}}$   
 \*\*) Співвідношення кількості ланок у Me(PEO) та PAA блоках

мембран і вивчено їхню іонну провідність з погляду зв'язку з блоковою будовою, наявності додаткових іоногенних груп, а також впливу вологості зовнішнього середовища.

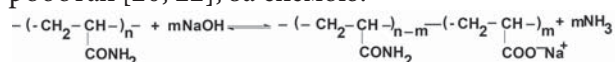
Отже метою цієї роботи є розроблення нових іон-провідних мембран, що містять асиметричні диблок-кополімери MePEO-*b*-PAA (ДБК) і триблок-кополімери PAA-*b*-PEO-*b*-PAA (ТБК) з хімічно комплементарними блоками ПЕО й ПАА істотно різної довжини, а також їхні частково гідролізовані похідні MePEO-*b*-P(АА-ко-АК) (ДБК<sub>гідр</sub>) або (АК-ко-АА)P-*b*-PEO-*b*-P(АА-ко-АК) (ТБК<sub>гідр</sub>). Окремо розглядається поведінка іон-провідних мембран на основі ДБК і ТБК за умов підвищеної вологості зовнішнього середовища.

## Експериментальна частина

Синтез асиметричних ДБК і ТБК з хімічно комплементарними блоками MePEO або ПЕО і ПАА істотно різної довжини виконували методом радикальної матричної блок-кополімеризації з використанням окисно-відновного процесу утворення вільних радикалів на кінцевих гідроксильних групах поліетиленгліколю (ПЕГ) або (метокси)поліетиленгліколю (MePEГ), як описано в роботах [18, 19]. Для синтезу використовували зразки MePEГ з  $M_n = 5$  кДа та ПЕГ з  $M_n = 6$  і 35 кДа фірм «Fluka» (Німеччина) й «Aldrich» (США), а також мономер акриламід виробництва фірми Reanal (Угорщина), який перекристалізували з хлороформу. Як ініціатор використовували діамонійгексанітраоцетат виробництва компанії «Aldrich» (США). Блок-кополімеризацію здійснювали за мольного співвідношення  $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/$

$[\text{OH}^-] = 1,00 - 1,04$  і  $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{AA}] = 1 \times 10^{-3}$  в інертній атмосфері за  $T = 20$  °C при постійному перемішуванні протягом 24 год.

Гідролізовані похідні диблок- і триблок-кополімерів ДБК<sub>гідр</sub> або ТБК<sub>гідр</sub> зі ступенем гідролізу акриламідних ланок 18,5 і 43,0 % відповідно отримували шляхом реакції лужного гідролізу, процес якого також описано в попередніх роботах [20, 22], за схемою:



Для підтвердження хімічної будови синтезованих кополімерів і визначення середнього ступеня полімеризації блоків ПАА використовували  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопію. Для цього готували розчини ДБК і ТБК у  $\text{D}_2\text{O}$  за концентрації  $10 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ . Спектри записували на ЯМР-спектрометрі Mercury-400 фірми «Varian» (США) за кімнатної температури і частоти 400 МГц за умов накопичення сигналів для підвищення співвідношення сигнал/шум. Відлік значень хімічних зсувів здійснювали відносно сигналу протонів тетраметилсилану [20, 21].

Наявність карбоксильних груп у складі модифікованих кополімерів MePEO-*b*-P(АА-ко-АК) (ДБК<sub>гідр</sub>) або P(АА-ко-АК)-*b*-PEO-*b*-P(АА-ко-АК) (ТБК<sub>гідр</sub>) підтверджували методом FTIR-спектроскопії, а їх кількість визначали шляхом потенціометричного титрування за методикою, наведеною в роботі [20]. Молекулярні параметри отриманих кополімерів наведено в табл.1.

Для дослідження процесів водопоглинання плівки блок-кополімерів, а також їхніх гідролізованих похідних, ретельно сушили в ексикаторі над свіжопрожареним  $\text{CaCl}_2$  під вакуумом до сталої ваги зразків, а потім протягом тижня

витримували у вологій атмосфері за різного значення відносної вологості за температури 20 °С. Вологість зовнішнього середовища підтримували за допомогою насичених сольових розчинів  $MgCl_2$  (відносна вологість 33 %),  $NH_4NO_3$  (відносна вологість 65 %),  $(NH_4)_2SO_4$  (відносна вологість 81 %) і  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (відносна вологість 98 %). Витримані за різної вологості зразки зважували на аналітичних вагах, після чого сушили над  $CaCl_2$  під вакуумом і знову зважували. Величину адсорбції води обчислювали за формулою:

$$W_{\text{води}} = ((W_{\text{сух}} - W_{\text{вол}}) / W_{\text{сух}}) \cdot 100 \%,$$

де:  $W_{\text{вол}}$ ,  $W_{\text{сух}}$  – маса вологого та сухого зразків полімеру відповідно.

Для дослідження кінетики водопоглинання плівки полімерів витримували протягом двох тижнів за температури 20 °С у герметично закритому ексікаторі над насиченим розчином  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , що забезпечувало вологість середовища 98 %. Через певний час кожен зразок вилучали з ексікатора й вимірювали кількість адсорбованої води шляхом гравіметрії.

Діелектричні характеристики досліджуваних систем вимірювали в діапазоні частот  $10^2$ – $10^5$  Гц за допомогою діелектричного спектроскопа, розробленого на базі моста змінного струму Р5083 і триелектродної комірки. Температуру зразка контролювали хромель-копелевою термопарою, підведеною через отвір в екранованому електроді. Після стабілізації температури (через 10–15 хв) записували значення тангенса кута втрат ( $tg\delta$ ) та ємності конденсатора ( $C$ ) у робочому діапазоні частот. Ємність порожньої комірки ( $C_0$ ) розраховували за формулою  $C_0 = S\epsilon_0/d$ , де  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$  ф/см (електрична стала),  $S$  – площа поверхні зразка,  $d$  – товщина зразка, см. Для характеристики відгуку матеріалу на докладену напругу (або струм) використовували тангенс кутів втрат ( $tg\delta$ ), дійсну частину комплексної діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) та дійсну частину комплексної провідності ( $\sigma'$ ), значення яких відповідало частоті 1 кГц для всіх зразків.

## Результати дослідження та їх обговорення

Вимірювання відгуку мембран блок-кополімерів на докладену напругу показало, що навіть ретельно висушені плівки всіх зразків здатні

проводити струм, а величина дійсної частини комплексної провідності має значення в межах  $1,7 \cdot 10^{-9}$ – $6,2 \cdot 10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (табл. 2). Це може відбуватися з кількох причин. По-перше, компоненти досліджуваних блок-кополімерів мають високу спорідненість з водою, що призводить до збереження ~10 % вологи навіть у ретельно висушених плівках, адже добре відомо, що кожна оксіетиленова ланка ПЕО зв'язує по 2 молекули води, а кожна акриламідна ланка ПАА адсорбує 4 молекули води [20]. По-друге, хоча блок-кополімери являють собою інтрамолекулярні полікомплекси, в яких амідні групи й атоми кисню взаємодіють між собою за рахунок водневих зв'язків, але в структурі ІнтраПК все ще залишається достатня кількість незв'язаних ланок обох блоків, здатних утримувати молекули води. Крім того, як показало структурне дослідження ТБК, ланцюги ПЕО втрачають здатність кристалізуватися завдяки взаємодії з ПАА, що зберігає їхню рухомість і сприяє зростанню провідності [21]. Високою спорідненістю з водою пояснюється і той факт, що струмопровідні властивості досліджуваних зразків поступово покращуються при витримванні на повітрі. Так у результаті перебування плівок ДБК<sub>гідр</sub> протягом 100 год за кімнатних умов значення  $\sigma'$  збільшується в сто разів.

Як видно з даних табл. 2, струмопровідність плівок ТБК<sub>35</sub>, які мають достатньо довгий ланцюг ПЕО ( $M_v = 35 \cdot 10^3$ ), виявляється значно вищою порівняно з аналогічним зразком ТБК, який містить у своєму складі короткий ПЕО-ланцюг ( $M_v = 6 \cdot 10^3$ ). Такі результати добре корелюють з відомими раніше літературними даними щодо визначального внеску саме оксіетиленових ланцюгів у забезпечення струмопровідності літєвих і

Таблиця 2. Струмопровідність висушених мембран на основі MePEO-*b*-ПАА, ПАА-*b*-PEO-*b*-ПАА та їх гідролізованих аналогів за частоти 1 кГц

Кополімер	$\epsilon'$	$\sigma'$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
ДБК	5,37	$1,85 \cdot 10^{-10}$
ДБК <sub>гідр</sub>	16,2	$2,6 \cdot 10^{-9}$
ТБК	4,2	$6,2 \cdot 10^{-11}$
ТБК <sub>гідр</sub>	14,9	$1,7 \cdot 10^{-9}$
ТБК <sub>35</sub>	5,7	$3,2 \cdot 10^{-9}$

сонячних батарей [22, 23]. Також можна помітити, що струмопровідні мембрани ДБК<sub>гідр</sub> і ТБК<sub>гідр</sub>, отримані з частково гідролізованих зразків блок-кополімерів, демонструють вищу провідність ніж їхні немодифіковані аналоги. Отже поява навіть незначної кількості додаткових іоногенних груп –COOH у полімерному ланцюзі позитивно впливає на загальну електропровідність мембран. Загальна картина істотно змінюється в процесі витримування досліджуваних мембран за умов підвищеної

вологості. Так на кривих рис. 1 для всіх досліджуваних зразків помітно закономірне підвищення струмопровідності зі збільшенням відносної вологості зовнішнього середовища від 33 до 98 %. Попередні дослідження блокової будови ТБК виявили пористий характер їх аморфної структури, яка складається з окремих фрактальних кластерів [24]. Збільшення кількості адсорбованої полімерною матрицею води може викликати зростання геометричного розміру кластера. Вважається, що за низької вологості кластери в мембрані не зв'язані між собою, натомість зі збільшенням вмісту води вони можуть об'єднуватися в загальний канал і таким чином сприяти підвищенню іонної та протонної провідності. Імовірно, саме цим пояснюється поступове зростання  $\sigma'$  за умов експерименту.

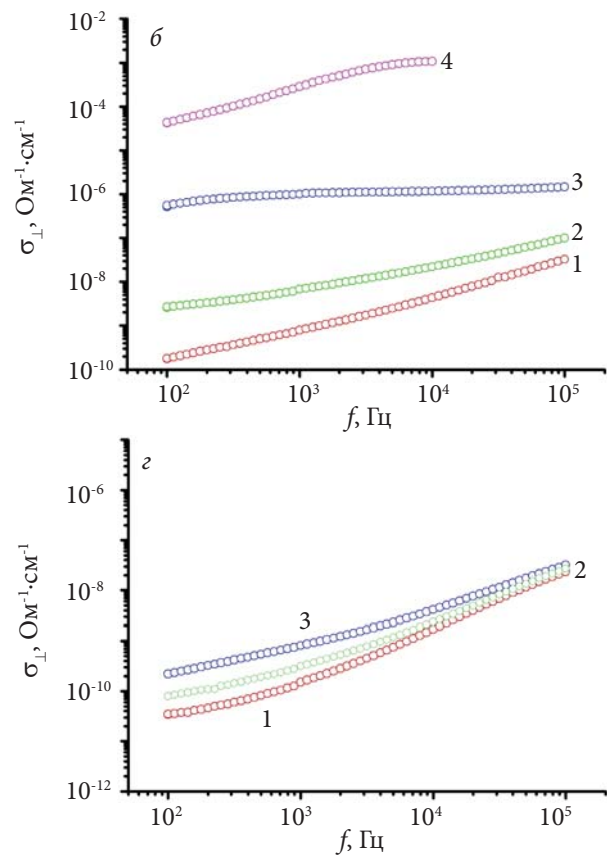
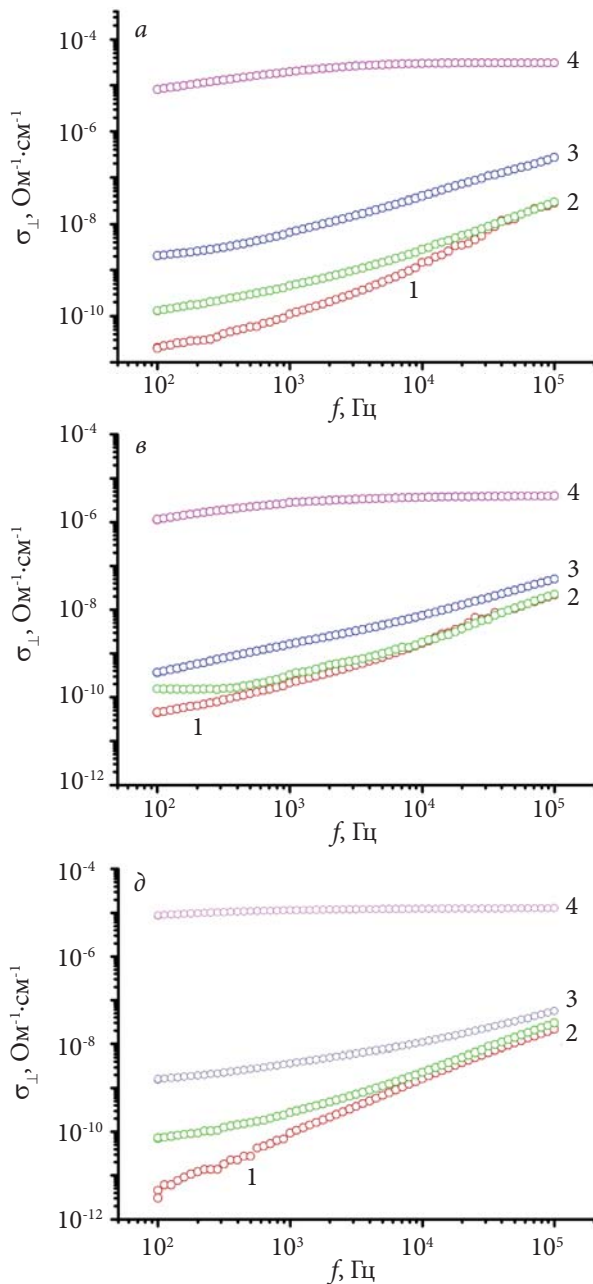


Рис. 1. Частотна залежність провідності мембран: ДБК (а); ДБК<sub>гідр</sub> (б); ТБК (в); ТБК<sub>гідр</sub> (з) і ТБК<sub>35</sub> (д) за значень відносної вологості 33, 65, 81 і 98 % (1–4 відповідно)

Таблиця 3. Струмопровідність мембран на основі МеПЕО-*b*-ПАА, ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА та їх гідролізованих аналогів за частоти 1 кГц

Кополімер	$\sigma'$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> за вологості середовища			
	33 %	65 %	81 %	98 %
ДБК	$2,57 \cdot 10^{-10}$	$2,31 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$6,61 \cdot 10^{-5}$
ДБК <sub>гідр</sub>	$7,89 \cdot 10^{-9}$	$4,67 \cdot 10^{-7}$	$9,95 \cdot 10^{-7}$	$9,68 \cdot 10^{-5}$
ТБК	$2,41 \cdot 10^{-11}$	$3,25 \cdot 10^{-10}$	$8,07 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$
ТБК <sub>35</sub>	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$3,29 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
ТБК <sub>гідр</sub>	$4,53 \cdot 10^{-10}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$

Згідно з даними табл. 3, для всіх досліджених зразків найбільший рівень іонної провідності досягається за відносної вологості 98 %. Проте за таких умов спостерігається досить значне набухання мембран, і це ускладнює роботу з ними через надмірну еластичність і схильність до злипання. Виняток – плівки ТБК<sub>35</sub>, які навіть за умов високої вологості зберігають задовільні механічні властивості і залишаються зручними в роботі. Слід зазначити, що зі збільшенням відносної вологості зовнішнього середовища кількість адсорбованої плівками кополімерів води поступово зростає (табл. 4, рис. 2). Враховуючи велику спорідненість досліджуваних кополімерів з водою, це явище можна вважати закономірним і цілком очікуваним. Збільшення кількості адсорбованої води зі зростанням довжини ПЕО-блока, що спостерігається як для зразків ДБК, так і

для плівок ТБК за всіх значень вологості, пояснюється великою гідрофільністю ПЕО та ПАА блоків. Отже зрозуміло, що подовження ланцюгів ПЕО й ПАА сприятиме зростанню кількості адсорбованої води.

Характерно, що для всіх зразків існують два режими адсорбції. До 81 % відносної вологості адсорбція відбувається відносно повільно і досягає в середньому 20–25 %, а за більшої вологості водопоглинання різко зростає. Складається враження, що волога, яка вже міститься в полімері, посилює подальше поглинання води. Ймовірно, за низької відносної вологості молекули води зосереджені всередині кластерів, цеглинками яких є фрагменти полімерних ланцюгів, і її поглинання відбувається завдяки водневим зв'язкам з амідними й етерними групами ПАА та ПЕО-блоків. За вологості понад 81 % вода просочується в наноканали

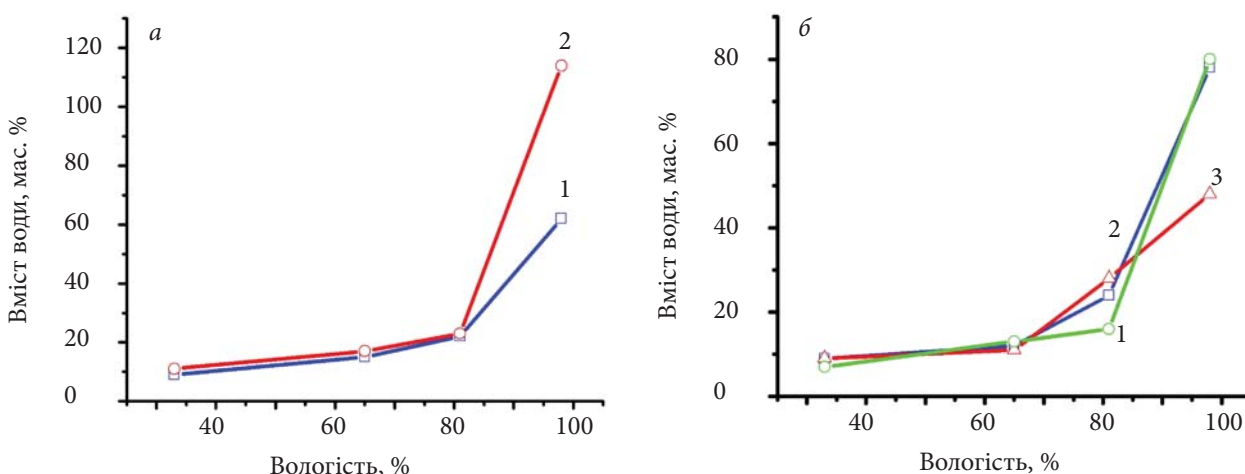


Рис. 2. Залежність водопоглинання від відносної вологості для мембран на основі: ДБК (1а); ДБК<sub>гідр</sub> (2а); ТБК (1б); ТБК<sub>35</sub> (2б) і ТБК<sub>гідр</sub> (3б)

Таблиця 4. Адсорбція води мембранами MePEO-*b*-ПАА, ПАА-*b*-PEO-*b*-ПАА та їх гідролізованими аналогами за умов змінної вологості середовища

№ з/п	Кополімер	Кількість адсорбованої води, %			
		за відповідної вологості середовища			
		33 %	65 %	81 %	98 %
1	ДБК	8,1	12,3	22,0	54,4
2	ДБК <sub>гідр</sub>	5,4	10,1	23,4	112,0
3	ТБК	6,8	13,3	15,9	79,8
4	ТБК <sub>гідр</sub>	9,4	11,4	28,5	48,6
5	ТБК <sub>35</sub>	7,5	11,9	23,6	77,7

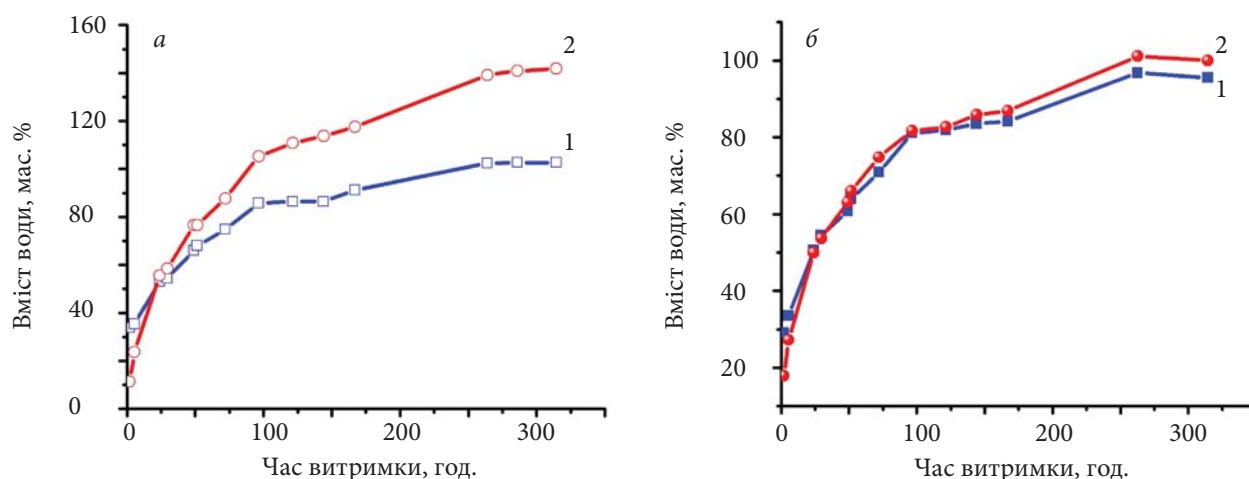
аморфної фрактально організованої полімерної матриці й утворює окрему фазу, на що вказує гелеподібний стан досліджуваних мембран за вологості 81–98 %. Однак остаточні висновки щодо змін у морфології аморфної полімерної матриці при її взаємодії з водою можна зробити тільки після більш ретельних структурних досліджень.

Як показано на рис. 3, для всіх зразків вода спочатку поглинається з досить високою швидкістю і її вміст становить 20–30 % вже через 2 год. Згодом швидкість адсорбції дещо знижується, водопоглинання досягає стану рівноваги, а за деякий час знову прискорюється. Швидке водопоглинання на перших стадіях процесу пов'язане з високою спорідненістю з водою всіх досліджуваних зразків.

Здавалося б закономірним, що зростання довжини ПЕО-блока посилюватиме водо-

поглинання, і при переході від ТБК до ТБК<sub>35</sub> можна очікувати помітну різницю в ході кінетичних кривих, відображених на рис. 3б. Однак ми бачимо, що кінетичні криві цілком подібні і не дають змоги зробити висновок про прямий зв'язок між довжиною поліетиленового ланцюга та швидкістю водопоглинання. Очевидно, слід враховувати внесок не тільки оксіетиленових і амідних груп у процес поглинання полімером води, а й факт ускладнення структури полімерної матриці при контакті її з водою.

Помітно інший характер має кінетична крива адсорбції води плівками ДБК<sub>гідр</sub>, які містять іоногенні групи –COOH. Хід кінетичної кривої ДБК<sub>гідр</sub> (рис. 3) яскраво демонструє високу спорідненість карбоксильних груп до молекул води, що дає змогу утримувати найбільшу її кількість (до 120 %), хоча на початковому етапі

Рис. 3. Кінетика водопоглинання мембранами: ДБК (1а); ДБК<sub>гідр</sub> (2а); ТБК (1б) і ТБК<sub>35</sub> (2б)

водопоглинання відсоток адсорбованої води є найменшим порівняно з рештою зразків і досягає лише 11,3 %. Отже, введення в полімерний ланцюг додаткових іоногенних груп –COOH і високий вміст адсорбованої води – два чинники, які діють в одному напрямі та сприяють підвищенню струмопровідності.

## Висновки

Отримано кілька серій струмопровідних мембран на основі диблок- та триблок-кополімерів поліетиленоксид/поліакриламід, а також їх гідролізованих похідних поліетиленоксид/полі(акриламід-ко-акрилова кислота). Встановлено, що зростання довжини ПЕО-блока позитивно впливає на струмопровідні характеристики мембран на основі диблок- і триблок-кополімерів, які утворюють інтрамолекулярні полікомплекси. Введення додаткових

іоногенних груп –COOH у ланцюги диблок- і триблок-кополімерів сприяє підвищенню струмопровідності. Зроблено припущення, що завдяки взаємодії з іоногенними COOH-групами частково гідролізованих блок-кополімерів молекули води отримують більшу рухливість і таким чином забезпечують легший транспорт протонів.

Досліджено діелектричні властивості зазначених мембран за умов підвищеної вологості зовнішнього середовища й особливості процесів водопоглинання за змінної вологості. Встановлено, що зростання відносної вологості від 33 % до 98 % збільшує струмопровідність від  $6,56 \cdot 10^{-11}$ – $4,53 \cdot 10^{-10}$  до  $2,77 \cdot 10^{-6}$ – $8,48 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>. Отримані результати дають підстави вважати блок-кополімери з взаємодіючими блоками перспективними об'єктами для розроблення електролітних мембран і відкривають шляхи для їх застосування в паливних елементах.

## REFERENCES

1. Satyabrata Si . Additives for Solid Polymer Electrolytes: The Layered Nanoparticles. Key Eng. Mat., 2013, 571: 27–56. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.571.27>.
2. Ye Y-S., Rick J., Hwang B.-J. Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells. Polymers, 2012, 4: 913–963. <https://doi.org/10.3390/polym4020913>.
3. Quartarone E., Angioni S., Mustarelli P. Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A Critical Review. Materials, 2017, 10: 687–704. <https://doi.org/10.3390/ma10070687>.
4. Baroutaji A., Carton J.G., Sajjia M., Olabi A-G. Materials in PEM fuel cells. Science and Materials Engineering, 2016: 1–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04006-6>.
5. Gupta S., Singh Pr. K., Bhattacharya B. Low-viscosity ionic liquid-doped solid polymer electrolytes: Electrical, dielectric, and ion transport studies. High Performance Polymers, 2018, 30, 8: 986–992. <https://doi.org/10.1177/0954008318778763>.
6. Silva M., Barros S- C., Smith M. J., MacCallum J. R. Characterization of solid polymer electrolytes based on poly(trimethylenecarbonate) and lithium tetrafluoroborate. Electrochim. Acta, 2004, 49: 1887–1891. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.017>.
7. Agrawal R. C., Pandey G.P. Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41: 223001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
8. Jiang Yu, Ya X. , Ma Z., Mei P., Xiao W., You Q. and Zhang Y. Development of the PEO based solid polymer electrolytes for all-solid state lithium ion batteries polymers. 2018, 10(11): 1237–1240. <https://doi.org/10.3390/polym10111237>.
9. Trigg E.B, T. W. Gaines, M. Maréchal, D. E. Moed, P. Rannou, K. B. Wagener, Mark J. Stevens & K. I. Winey . Self-assembled highly ordered acid layers in precisely sulfonated polyethylene produce efficient proton transport. Nature Materials. 2018, 17: 725–731. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0097-2>.
10. Florianczyk Z, Zygadlo-monikowska E., Ostrowska J., Frydrych A. Solid polymer electrolytes based on ethylene oxide polymers. Polymery, 2014, 59, 1: 80–87. <https://doi.org/10.14314/polimery.2014.080>.
11. Elmér A. M., Jannasch P. Solid electrolyte membranes from semi-interpenetrating polymer networks of PEG-grafted polymethacrylates and poly(methyl methacrylate). Solid State Ionics, 2006, 177(5-6): 573-579. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.021>.
12. Ping J., Pan H., Hou P-P., Zhang M.-Y., Wang X., Wang C., Chen J., D.Wub, Shen Z., X.-H. Fan. Solid Polymer Electrolytes with Excellent High-Temperature Properties Based on Brush Block Copolymers Having Rigid Side Chains. ACS Applied Materials & Interfaces. 2017, 9, 7: 6130–6137. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15893>.
13. Tsuchida E., Ohno H., Tsunemi K., Kobayashi N. Lithium ionic conduction in poly (methacrylic acid)-poly (ethylene



- oxide) complex containing lithium perchlorate. *Solid State Ionics*, 1983, 11: 227–233. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90028-0).
14. Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Momot L. Intramolecular polycomplexes in block and graft copolymers, Chapter 5. In book: *Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications*. Eds. V. Khutorianskiy, G. Staikos. World Scientific, Singapore, 2009. [https://doi.org/10.1142/9789812709776\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789812709776_0005).
  15. Galperin D., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. *Morphology of Nafion Membranes: Microscopic and Mesoscopic*. Modeling Topics in Applied Physics, 2009, 113: 453–483. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-78691-9\\_15](https://doi.org/10.1007/978-0-387-78691-9_15).
  16. Zheltonozhskaya T. B., Zagdanskaya N. E., Demchenko O. V., Momot L. N., Permyakova N. M., Syromiatnikov V. G., Kunitskaya L. R.. Graft copolymers with chemically complementary components as a special class of high-molecular-weight compounds. *Rus.Chem.Rev.* 2004, 73: 811–829. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n08ABEH000901>.
  17. Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Kunitskaya L.R., Klymchuk D.O. Synthesis of micellar nanocontainers and nanoreactors based on block and grafted copolymers and polymer-inorganic hybrids. Chapter 1.3 in book: *Multifunctional nanomaterials for biology and medicine: molecular design, synthesis and application* Editor Stoika R.S., Nauk. Dumka, Kyiv 2017: 368. ISBN 978-966-00-1564-7.
  18. Kunitskaya L, Zheltonozhskaya T., Berkova S. Block-copolymers of polyacrylamide with poly(ethylene oxide) forming intramolecular polycomplexes. *Mol.Cryst.Liq. Cryst.*, 2008, 497: 282–291. <https://doi.org/10.1080/15421400802463209>.
  19. Zheltonozhskaya T., Nedashkovskaya V., Khutoryanskiy V., Gomza Yu., Fedorchuk S., Klepko V., Partsevskaya S. Behavior of acid hydrolysis in block copolymers comprising polyacrylamide and poly(ethylene oxide). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, 536: 380–391. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).15](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).15).
  20. Permyakova N.M., Zheltonozhskaya T.B., Shilov V.V., Zagdanskaya N.E., Kunitskaya L.R., Syromyatnikov V.G., Kostenko L.S. Structure of triblock-copolymers based on poly(ethylene oxide) and poly(acrylamide) with central blocks of varying lengths. *Theor. and Exper. Chem.*, 2005, 41: 382–388. <https://doi.org/10.1007/s11237-006-0007-6>.
  21. Zheltonozhskaya T.B., Fedorchuk S.V., Gomza Yu.P., Permyakova N.M., Syromyatnikov V.G. Influence of intramolecular complexation on the structure of block copolymers including polyacrylamide and polyethylene oxide. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2007, 8: 78–87.
  22. Xie H.-Q., Xie D. Molecular design, synthesis and properties of block and graft copolymers containing polyoxyethylene segments. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24: 275–313. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00020-3).
  23. Kang M.-S., Kim J.H., Kim Y.J., Wan J., Park N.-G., Kang Y.S. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silicananoparticles. *Chem. Commun.*, 2005: 889–891. <https://doi.org/10.1039/B405215C>.
  24. Zheltonozhskaya T., Shembel E, Fedorchuk S., Kunitskaya L., Maksyta I., Permyakova N., Gomza Yu. Nanostructured Triblock Copolymers with Chemically Complementary Components and Their Ionic Conductivity. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2012, 1, 2: 1–12. <https://doi.org/10.6000/1929-5995.2012.01.02.4>.

Received 19.06.2024