

В. А. Бортишевський, Д. С. Каменських, С. Л. Мельникова,
академік НАН України В. П. Кухар

Інжектвана протонна провідність спряжених полімерів при високих температурах

У синтезованих полімерних матеріалах на основі ацетилену, карбаміду та полівінілхлориду виявлено істотну протонну провідність, яка досягає значень $1 \cdot 10^{-6}$ См/см – $4,1 \cdot 10^{-4}$ См/см у діапазоні температур від 50 до 460 °С відповідно. Встановлено, що необхідною умовою забезпечення протонної провідності цих полімерів є каталітичне генерування та інжектування достатньої кількості протонів у досліджуваний матеріал, розміщений у низькопотенційному електричному полі (0,1–10 В). Транспорт протонів у полімерній основі здійснюється за участю спряжених $[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-]_n$, $[-\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-]_m$, $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_x$ або кумульованих $[-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-]_y$ кратних зв'язків. Показано переваги як протонного провідника продукту окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену, розвинена питома поверхня ($320 \text{ м}^2/\text{г}$) якого сприяє зниженню опору перенесення протона з генератора до вуглеводневого ланцюга полімеру.

Серед широкого кола існуючих протонопровідних матеріалів практично відсутні такі, що мають істотну протонну провідність у діапазоні температур від 180 до 500 °С [1, 2]. Пошук матеріалів, які зберігають термостійкість і високу протонну провідність саме в цій температурній області, є актуальною проблемою, що безпосередньо стикається з проблемою розробки нових мембранних каталізаторів, а також протонопровідних мембран для середньотемпературних паливних елементів.

Для виготовлення мембран найчастіше використовують полімери з високою міцністю, еластичністю, термостійкістю. На основі термостабільних полімерних плівок можуть бути створені композити, що містять також неорганічні домішки і мають каталітичні властивості при високих температурах, зокрема в реакціях крекінгу, гідрокрекінгу, гідратації, дегідратації, гідрування, дегідрування, ізомеризації, гідроочищення від сірко-, нітроген- й кисневмісних сполук. Серед термостійких полімерів можна виділити матеріали з ненасиченими зв'язками — дегідрохлорований полівінілхлорид, поліацетилен, поліціанаміди, карбін, які володіють електронною провідністю завдяки спряженню π -зв'язків в основному ланцюзі молекули ($[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-]_n$, $[-\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-]_m$, $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_x$, $[-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-]_y$) [3, 4]. На відміну від полімерів, модифікованих функціональними групами з рухомим протоном ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ тощо), зазначені вище сполуки характеризуються відсутністю власних переносників зарядів. Атоми водню полімерного ланцюга в транспорті протонів брати участь не можуть, оскільки пов'язані з вуглецем sp^3 -гібридизованим зв'язком, енергія відриву водню занадто велика.

Перенесення протонів у спряжених полімерах на сьогодні не досліджувалося, хоча припущення про можливість транспорту протонів уздовж кратних зв'язків у науковій літературі існує [5–7]. На це вказує і делокалізація атомів дейтерію, введених в ароматичне кільце, або протона у протонованій молекулі бензолу, і зміна положення кратних зв'язків при ізомеризації ненасичених вуглеводнів у присутності кислотних каталізаторів, де іон водню з поверхні каталізатора інjektується в структуру олефіну, сприяючи пересуванню

подвійних зв'язків уздовж лінійного ланцюга [8]. Якщо матеріал, що містить у структурі спряжені кратні зв'язки, зафіксувати у вигляді плівки (мембрани), в яку, з одного боку, інjektувати протони, а з іншого — створити невеликий від'ємний потенціал, то слід очікувати рух інjektованих протонів крізь мембрану. Мета даної роботи — визначення внеску інjektованої протонної провідності в сумарне значення питомої провідності спряжених полімерів з урахуванням їх структури.

Об'єктами дослідження обрано: продукт окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену (ДГПКА), синтезований в присутності солей Cu^{2+} , згідно з методикою [9], продукт гомополіконденсації карбаміду — поліціанамід (ПЦА), синтезований, згідно з методикою [10], та продукт дегідрохлорування полівінілхлориду марки С-70 (ДГХ ПВХ) в інертному середовищі при 50–460 °С.

Склад синтезованих полімерів визначали методом елементного С-, Н-, N-аналізу на приладі CHNS EuroVector EA 3000 [11].

Синтезовані полімерні матеріали в своєму складі містять переважно вуглець і водень; ПЦА включає також значну кількість азоту. Велике співвідношення між вуглецем і воднем вказує, що досліджувані матеріали належать до ненасичених структур. Наявність залишку у вигляді стійких до спалювання при 1800 °С (умови здійснення С-, Н-, N-аналізу) вуглеце-подібних сполук чорного кольору для ДГПКА і ДГХ ПВХ (табл. 1) можна пояснити утворенням при синтезі полімерів карбіно- або графітоподібних структур, повне спалювання яких потребує значно вищих температур, ніж температура, що досягається в камері згорання. Для підтвердження цього припущення і з'ясування структури синтезованих полімерів було досліджено їх ІЧ-спектри (рис. 1).

ІЧ-спектри Фур'є реєстрували на спектрофотометрі Nicolet 320X FTIR у діапазоні частот від 3500 до 420 cm^{-1} у режимі дифузного відбиття з поверхні полімерних матеріалів. Загальним для ІЧ-спектрів усіх матеріалів є наявність валентних коливань спряжених подвійних зв'язків $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ (смуги в області 1700–1500 cm^{-1}), плоских деформаційних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$ у групах $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (смуги в області 1450–1200 cm^{-1} та 960–800 cm^{-1}), непласких деформаційних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$ у групах $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (смуги в області 750–620 cm^{-1}). В ІЧ-спектрах Фур'є ДГПКА та ПЦА реєструються смуги при 1070 cm^{-1} (ДГПКА) та при 1073 cm^{-1} (ПЦА), що характерні для симетричних та асиметричних коливань кумульованих зв'язків $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$. В ІЧ-спектрах Фур'є ДГХ ПВХ зазначені смуги відсутні. Характеристична смуга при 2220 cm^{-1} , що спостерігається в ІЧ-спектрі Фур'є ДГПКА (див. рис. 1, а), свідчить про існування в складі цього полімеру поліїнових фрагментів із зв'язком $-\text{C}=\text{C}-$. Присутність поліїнових фрагментів у структурі ДГПКА також підтверджується наявністю смуги при 3300 cm^{-1} , характерної для валентних коливань зв'язків $\equiv\text{C}-\text{H}$ у монозаміщених похідних ацетилену. ІЧ-спектри Фур'є ДГХ ПВХ (рис. 1, б)

Таблиця 1. Результати елементного аналізу синтезованих полімерів

Полімер	Номер досліджу	Вміст елемента, % за масою			
		С	Н	N	Залишок
ДГПКА	1	70,82	4,98	0,95	23,25
	2	72,16	4,78	0,87	22,19
ПЦА	1	64,25	7,95	27,80	0
	2	64,60	7,65	27,66	0,09
ДГХ ПВХ	1	89,24	7,22	—	3,54
	2	89,10	7,36	—	3,54

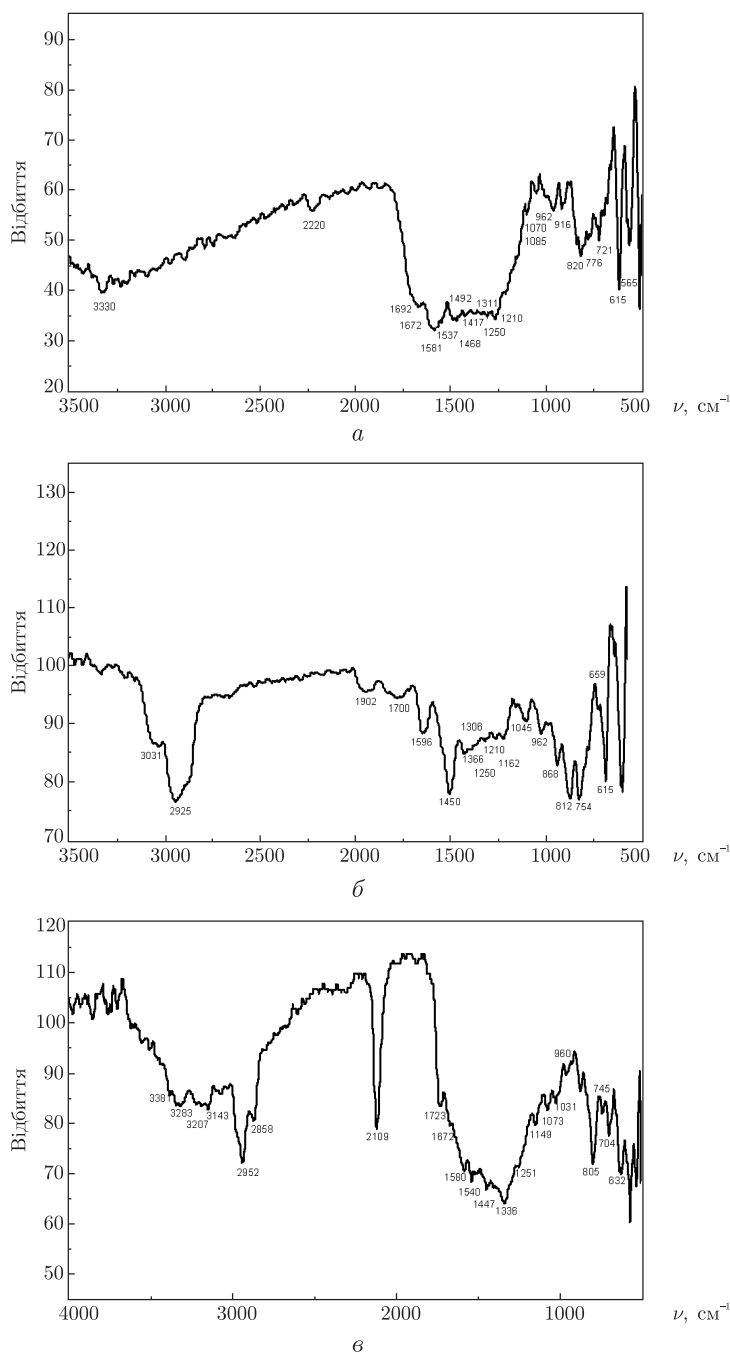


Рис. 1. ІЧ-спектри Фур'є полімерів: ДГПКА (а), ДГХ ПВХ (б), ПЦА (в)

відрізняються від інших спектрів наявністю валентних коливань ароматичного кільця (смуга при 1596 cm^{-1}), зв'язку $=\text{C}-\text{H}$ в ароматичних сполуках (смуга при 3031 cm^{-1}), а також деформаційних коливань зв'язків $=\text{C}-\text{H}$ у похідних бензолу (смуги при 868 й 812 cm^{-1}). Найбільш характерною відмінністю спектра ПЦА (див. рис. 1, в) від решти спектрів є присутність валентних коливань кумульованих зв'язків $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ (смуга при 2109 cm^{-1}). Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язку $\text{C}=\text{N}$ у групах $-\text{C}=\text{NH}$, що ре-

струються при 1672 см^{-1} та області $3381\text{--}3143\text{ см}^{-1}$ відповідно, свідчать про присутність --C=NH-- груп у структурі ПЦА. Таким чином, дослідження синтезованих полімерних матеріалів методом ІЧ спектроскопії Фур'є засвідчило наявність в їх складі вуглеводневих фрагментів із спряженими подвійними, потрійними або кумульованими подвійними зв'язками між атомами вуглецю, вуглецю й азоту.

Синтезовані дрібнодисперсні порошки полімерів характеризуються різним значенням питомої поверхні, визначеної методом теплової десорбції аргону. Найвищу питому поверхню ($320,0\text{ м}^2/\text{г}$) має ДГПКА; для ПЦА вона становить $0,8\text{ м}^2/\text{г}$, а для ДГХ ПВХ — $0,6\text{ м}^2/\text{г}$, що пояснюється, ймовірно, особливостями синтезу відповідних матеріалів. Розвинена поверхня полімеру, отриманого при дегідрополіконденсації ацетилену, представляє неабиякий інтерес для створення мембран для паливних елементів, активних протонопровідних мембранних каталізаторів та сенсорів газів. Для визначення провідності синтезованих матеріалів були виготовлені мембрани шляхом нанесення полімерів на пористу еластичну основу — термостійку тканину типу Кевлар виробництва компанії "Дюпон". Досліджуваний полімер припресовували до основи з двох боків під тиском $25,0\text{ МПа}$. Товщина мембрани $0,05\text{ см}$; робоча площа 2 см^2 . До виготовленої мембрани припресовували електроди. Провідність мембран визначалася на лабораторному устаткуванні в електрохімічній комірці (рис. 2), розрахованій на діапазон температур від 50 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ та різницю потенціалів на електродах від 0 до 10 В . У вимірюваннях використовували електроди двох типів: інертні до розщеплення водню (на основі порошкуватого алюмінію) та активні (на основі біфункціонального алюмонікельмолібденового каталізатора, за складом аналогічного промислового каталізатору гідрокрекінгу КГП-1 ($70\%\text{ Al}_2\text{O}_3$, $20\%\text{ MoO}_3$, $10\%\text{ NiO}$), відновленого воднем при $450\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 3-х год).

Протонна провідність полімерних матеріалів визначалася як складова загальної питомої провідності шляхом порівняння результатів вимірювань, здійснених у сухій відновній атмосфері при тиску водню $0,1\text{ МПа}$ та постійній різниці потенціалів 10 В з використанням активних протоногенеруючих (див. рис. 3, *а*) й інертних алюмінієвих (рис. 3, *б*) електродів. Під дією напруги, прикладеної до електродів вимірювальної комірки, протони, що генеровані з молекулярного водню на поверхні металевого нікелю, інжектуються в досліджуваний полімерний матеріал і транспортуються з анодного простору до катодного, як зазначено на схемі рис. 4.

У діапазоні температур від 50 до $460\text{ }^\circ\text{C}$ значення питомої провідності матеріалів при використанні нікелевмісних електродів змінюється від $1 \cdot 10^{-6}\text{ См/см}$ до $4,1 \cdot 10^{-4}\text{ См/см}$ (див. криві 1–3 на рис. 3, *а*), а при заміні їх на протоноблокуючі алюмінієві — від $1 \cdot 10^{-11}\text{ См/см}$ до $3,8 \cdot 10^{-8}\text{ См/см}$ (див. криві 1'–3' на рис. 3, *б*), тобто зменшується на 4–5 порядків. У першому випадку провідність полімерів визначається переважно протонною складовою, в другому — електронною, оскільки стадія генерування протонів на поверхні електрода виключається. Із порівняння результатів вимірювання за однакових умов питомої провідності полімерів з використанням активних нікелевмісних (див. рис. 3, *а*) й інертних алюмінієвих (див. рис. 3, *б*) можна зробити висновок, що внесок електронної складової при $50\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$ не перевищує $0,005\%$.

Транспорт інжекттованих протонів крізь досліджувані полімери можливий через наявність поліспряження π -зв'язків основного ланцюга і може бути пояснений з позицій солітонної теорії [6, 7]. Слід зазначити, що полімери з лінійною системою спряження (ДГПКА, ПЦА) характеризуються вищою інжекттованою протонною провідністю, ніж ДГХ ПВХ, що містить у структурі ароматичні кільця (див. рис. 1, *б*).

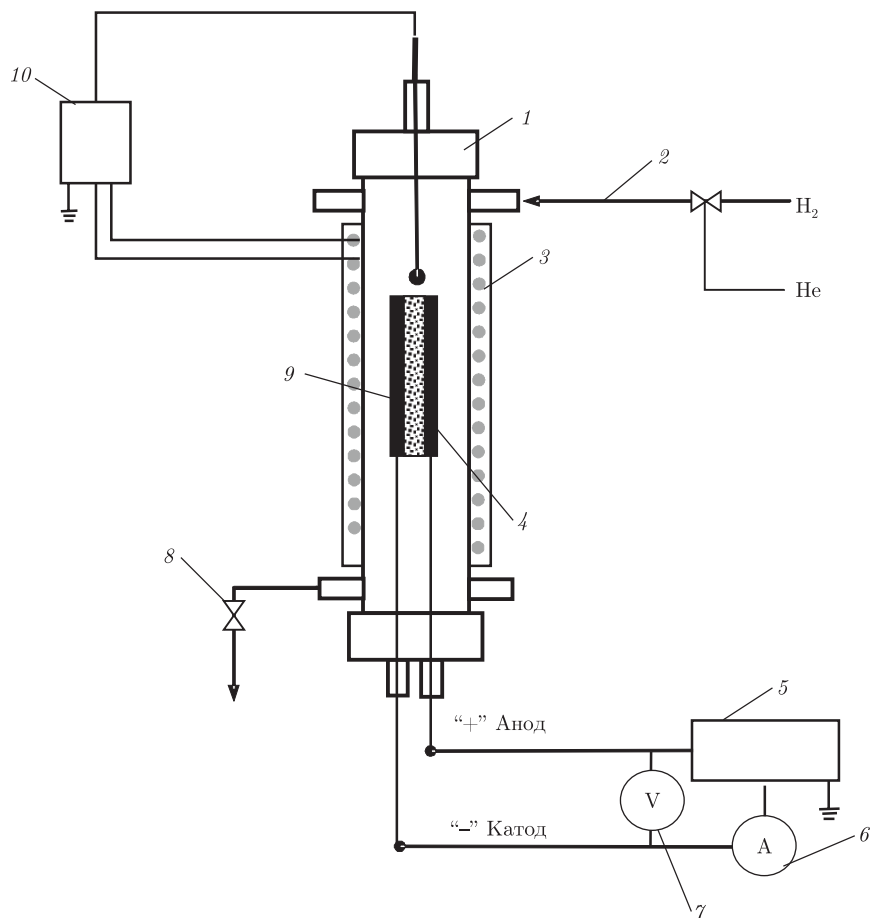


Рис. 2. Схема лабораторної установки для дослідження протонної провідності полімерних матеріалів: 1 — вимірювальна комірка; 2 — система подачі газів; 3 — електропіч; 4 — електроди; 5 — блок живлення постійної напруги; 6 — амперметр; 7 — вольтметр; 8 — кран двоходовий вакуумний; 9 — полімер; 10 — блок регулювання та реєстрації температури вимірювальної комірки

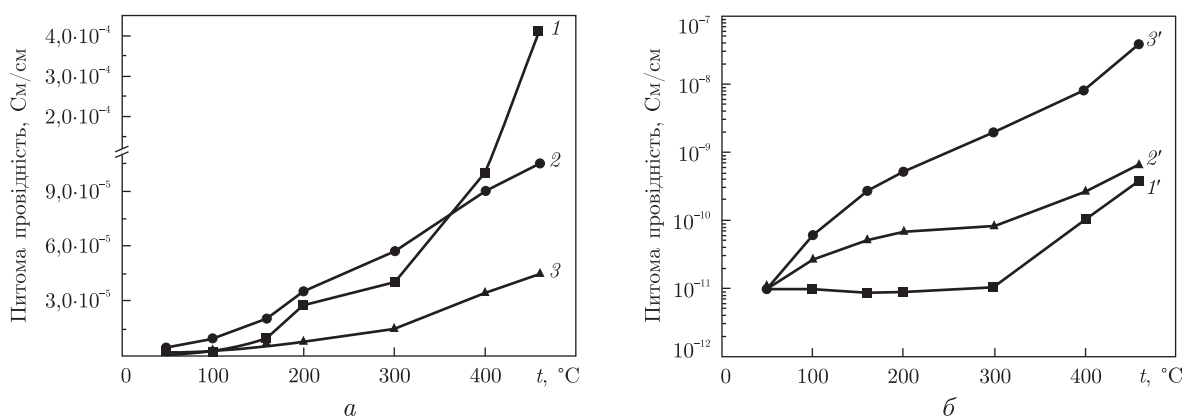


Рис. 3. Температурна залежність питомої провідності мембран на основі синтезованих органічних полімерів у безводній атмосфері при тиску водню 0,1 МПа та постійній напрузі 10 В з використанням нікелевмісних (а) й алюмінієвих (б) електродів: 1, 1' — ДГХ ПВХ; 2, 2' — ПЩА; 3, 3' — ДГХПКА

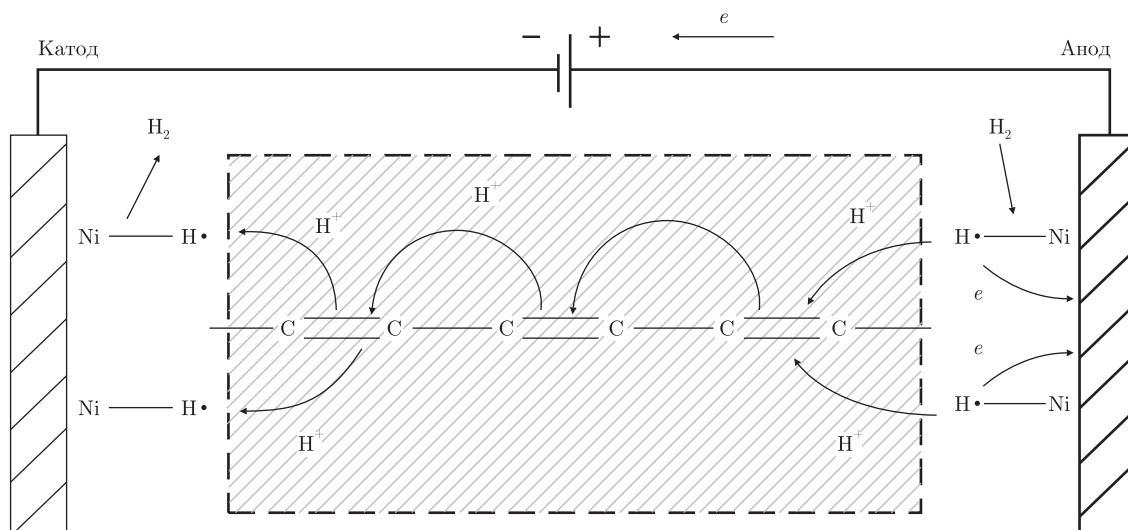


Рис. 4. Механізм генерації і транспорту протонів у досліджуваному полімерному матеріалі

Таким чином, встановлено наявність інжектованої протонної провідності полімерних матеріалів на основі продуктів окиснювальної ДГПКА; ПЦА; ДГХ ПВХ. Показано зв'язок значень інжектованої протонної провідності із структурою полімерів. Запропоновано методику визначення внеску електронної і протонної складових у значення загальної питомої провідності досліджуваних матеріалів та показано, що у відновній атмосфері в умовах інжектування протонів у досліджуваний матеріал 99,995% загальної провідності синтезованих полімерів припадає на протонну провідність. Встановлено, що зі зміною температури від 50 до 460 °С у зневодненому середовищі при нормальному тиску протонна провідність матеріалів змінюється від $1 \cdot 10^{-6}$ См/см до $4,1 \cdot 10^{-4}$ См/см. Найвищою протонною провідністю характеризується продукт ДГПКА, найнижчою — продукт ДГХ ПВХ. Такий результат можна пояснити як особливостями структури, так і розвинутою питомою поверхнею ДГПКА (320 м²/г), яка істотно перевищує відповідні дані для інших матеріалів.

1. Alberti G., Casciola M. Solid State Protonic Conductors, Present Main Applications and Future Prospects // Solid State Ionics. – 2001. – **145**. – P. 3–16.
2. Pat. 2002031695 US, МПК H01B1/12; H01M8/02; H01M8/06. Hydrogen permeable membrane for use in fuel cells and partial reformat fuel cells system having reforming catalysts in the anode fuel cells compartment / E. S. Smotkin – Nuvant Systems, LLC – Priority Date 31.07.2000. – Publ. 14.03.2002.
3. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. – Москва: Химия, 1971. – 224 с.
4. Сладков А. М. Полисопряженные полимеры: Сб. ст. / Отв. ред. В. В. Коршак, Г. А. Разуваев. – Москва: Наука, 1989. – 256 с.
5. Запорожкова И. В., Лебедев Н. Г., Запорожков П. А. Протонная проводимость однослойных углеродных нанотрубок: полуэмпирические исследования // Физика тверд. тела. – 2006. – **48**, № 4. – С. 756–760.
6. Качковский А. Д. Солитонный характер электронного строения ионов линейных сопряженных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – **41**, № 3. – С. 133–155.
7. Качковский А. Д. Природа электронных переходов в линейных сопряженных системах // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 8. – С. 715–734.
8. Vahteristo K., Sahala K.-M., Laari A. et al. Skeletal isomerization kinetics of 1-pentene over an HZSM-22 catalyst // Chem. Eng. Sci. – 2010. – **65**, No 16. – P. 4640–4651.
9. Коршак В. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. Синтез полимерных ацетиленидов // Високомолек. соединения. – 1960. – **2**, № 12. – С. 1824–1827.

10. Паушкин Я. М., Лукин А. Ф., Омаров О. Ю. Полимеры с сопряженными связями из углекислого и двууглекислого аммония // Там же. – 1964. – 6, № 4. – С. 734–736.
11. Nadkarni R. A. A review of modern instrumental methods of elemental analysis of petroleum related material, part II analytical techniques // Modern Instrumental Methods of Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants / Ed. R. A. Nadkarni. – Philadelphia: ASTM Intern., 1991. – P. 21–51.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 30.06.2011

V. A. Bortyshevskyy, D. S. Kamenskyh, S. L. Melnykova,
Academician of the NAS of Ukraine **V. P. Kukhar**

Injected proton conductivity of conjugate polymers at high temperatures

Considerable proton conductivity of $1 \cdot 10^{-6}$ – $4.1 \cdot 10^{-4}$ S/cm in the temperature range of 50–460 °C, respectively, has been detected in synthesized polymer materials on the basis of acetylene, carbamide, and polyvinylchloride. It has been established that the catalytic generation and the injection of protons in quantum satis into the investigated material placed in a low-potential electric field (0.1–10 V) are the requirement for proton conductivity of the specified polymers. Proton transport in the polymer's matrix is carried out by means of conjugate $[-CH=CH-CH=CH-]_n$, $[=CH-N=CH-N=CH-]_m$, $[-C\equiv C-C\equiv C-]_x$ or twinned $[=C=C=C=C=]_y$ multiple bonds. The research has shown the advantages of the product of oxidative dehydropolycondensation of acetylene as a proton conductor, extended surface (320 m²/g) of which stimulates a diminution of the proton escape resistance from a generator into polymer's hydrocarbon chain.