

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЦЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ



К.Х.Н., доцент

Лебедева Оксана Викторовна

Консультант

д.х.н., профессор

Пожидаев Юрий Николаевич

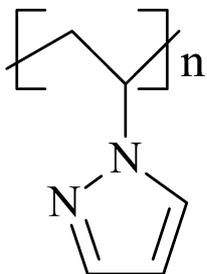
Цель работы: Разработка физико-химических основ золь-гель процесса с участием функциональнозамещенных кремнийорганических мономеров и полимерных систем на основе N-винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений, ненасыщенных глицидиловых эфиров, а также гетероароматических производных сульфокислот, включая разработку методов синтеза и диагностики функциональных свойств образующихся гибридных полимерных материалов.

Задачи исследования:

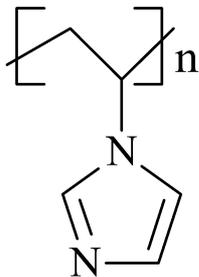
- целенаправленный синтез сополимеров на основе N-винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений с промышленными мономерами: винилхлоридом, винилацетатом, метилметакрилатом, 2-гидроксиэтилметакрилатом;

- изучение состава и строения сополимеров на основании данных элементного анализа, ЯМР, ПМР, ИК спектроскопии, а также реакционной способности используемых мономеров в процессах радикальной сополимеризации;
- золь-гель синтез гибридных композитов на основе кремнийорганических мономеров и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений, ненасыщенных глицидиловых эфиров, а также гетероароматических производных сульфокислот;
- изучение состава и строения гибридных композитов на основании данных элементного анализа, ИК спектроскопии, электронной микроскопии;
- раскрытие потенциальных возможностей практического использования синтезированных сополимеров, гибридных композитов (в качестве лаковых покрытий, потенциальных лекарственных препаратов, адсорбентов, ионообменных мембран).

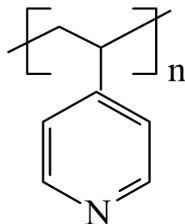
Полимеры



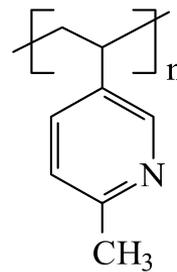
ПВпир



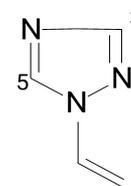
ПВИМ



ПВСП

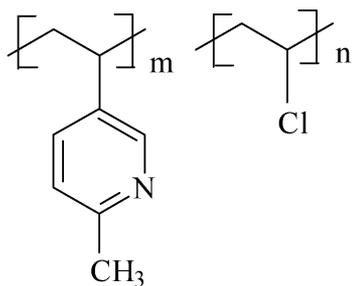


ПМВП

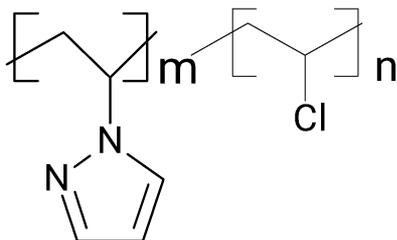


ПВТ

Полимерные системы



МВП-ВХ

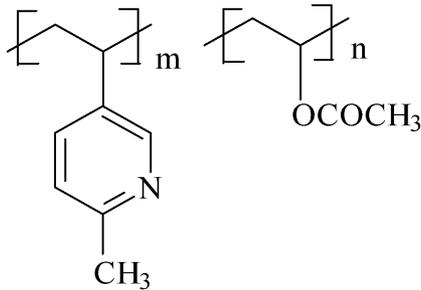


ВПир-ВХ

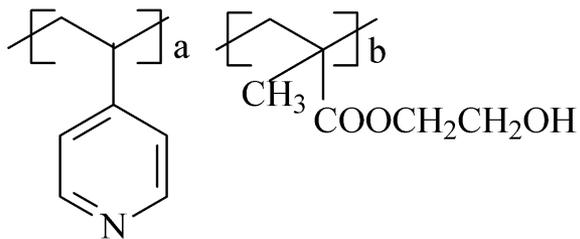
ВИМ-ВХ

ВБИ-ВХ

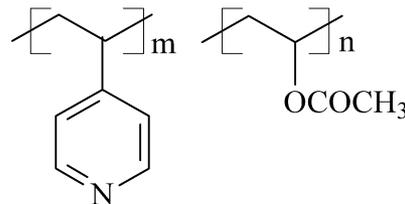
ВТ-ВХ



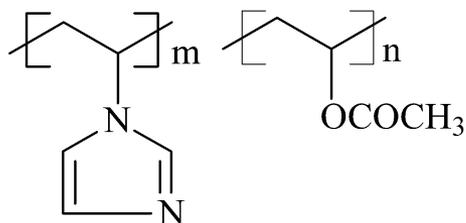
МВП-ВА



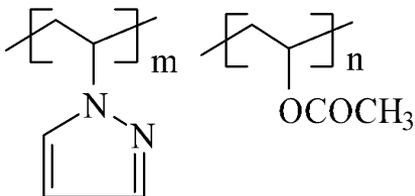
4-ВП-ГЭМА



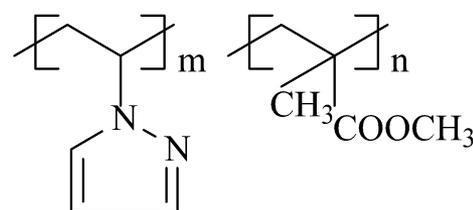
4-ВП-ВА



ВИМ-ВА

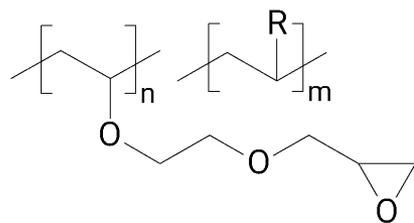


Впир-ВА



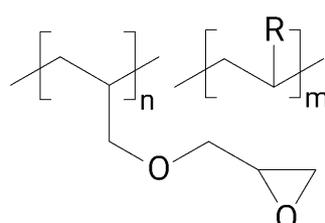
Впир-ММА

Гетероароматические сульфокислоты

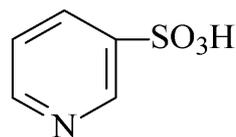


где R: C₆H₅, Cl; m = 1÷37; n = 1÷2

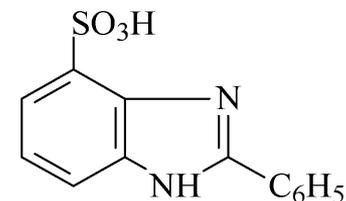
СТ-АГЭ



ВГЭ-ВХ



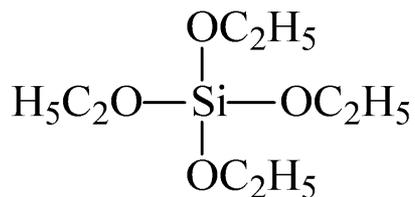
ПСК



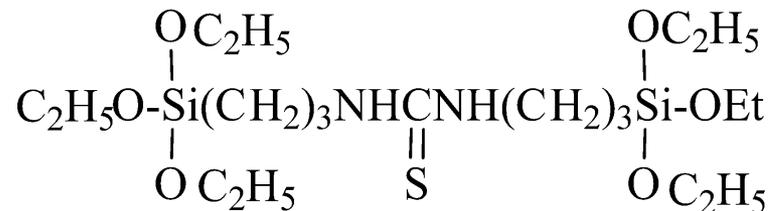
ФБИСК

ФДСК

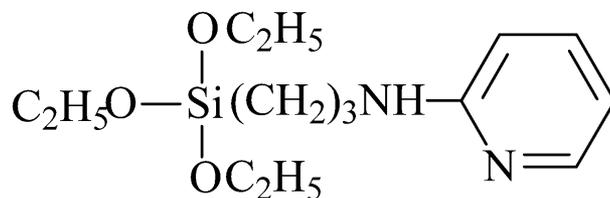
Прекурсоры кремниевого блока



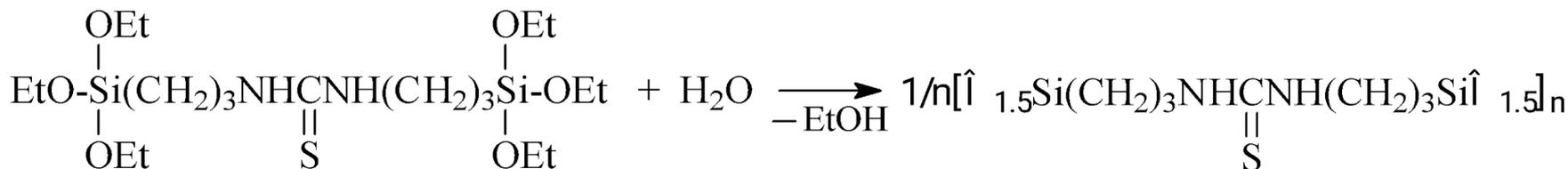
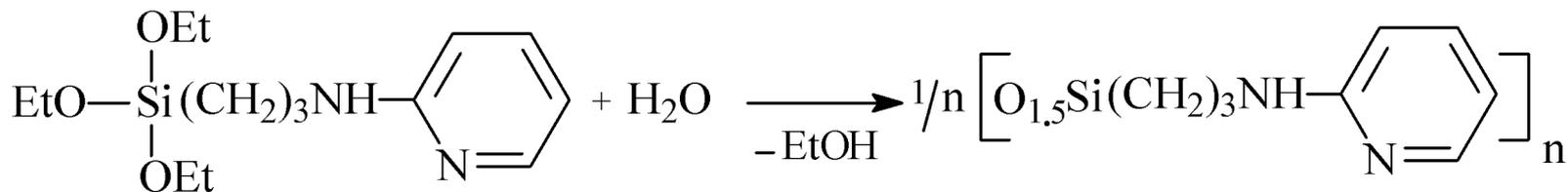
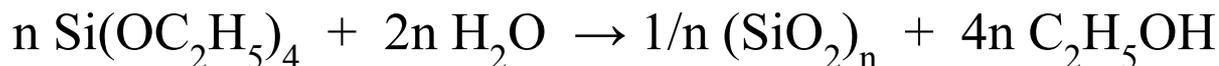
тетраэтоксисилан (ТЭОС)



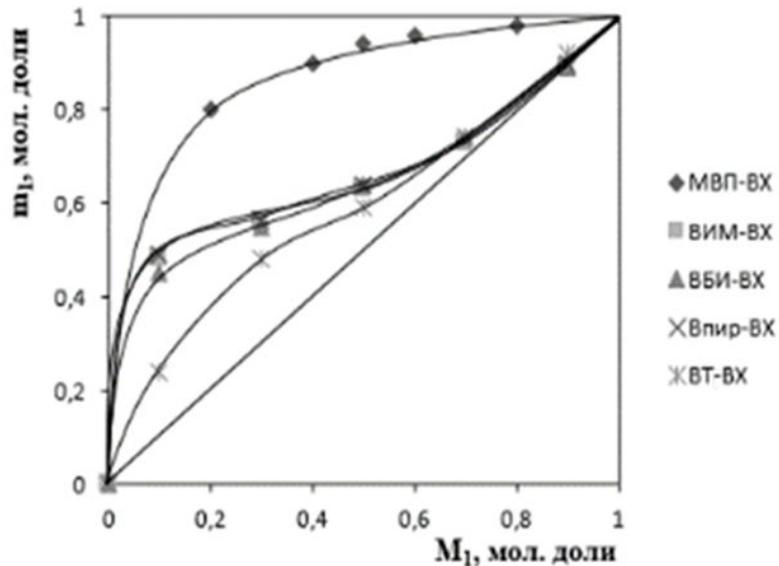
N,N-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамид (БТМ-3)



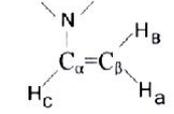
([триэтоксисилилпропил]амино)пиридин (ТЭАП)



Зависимость состава сополимера (m_1) от исходного соотношения мономеров (M_1)



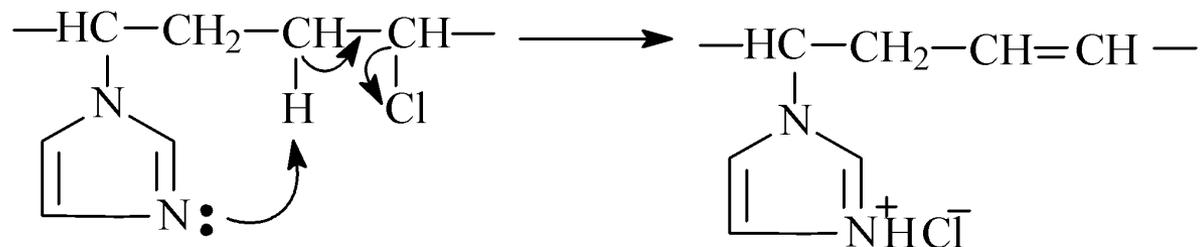
Эффективные константы относительной активности ВАЗ и МВП (M_1) в сополимеризации с ВХ

M_1 , мол. доли		Эффективные константы относительной реакционной способности	$\Delta\delta_{\alpha,\beta}$ 	Длина блоков	
M_1	m_1			l_1	l_2
Впир-ВХ ($pK_{BH^+}=1.70$)					
0.1	0.49	$\Gamma_{Впир}^{\Phi} = 0.790$	33.58	1	1
0.5	0.64	$\Gamma_{ВХ}^{\Phi} = 0.015$		2	1
0.9	0.90			9	1
ВИМ-ВХ ($pK_{BH^+}=7.52$)					
0.1	0.48	$\Gamma_{ВИМ}^{\Phi} = 0.750$	29.62	1	1
0.5	0.63	$\Gamma_{ВХ}^{\Phi} = 0.017$		2	1
0.9	0.88			8	1
ВБИ-ВХ ($pK_{BH^+}=5.78$)					
0.1	0.45	$\Gamma_{ВБИ}^{\Phi} = 0.824$	28.48	1	1
0.5	0.64	$\Gamma_{ВХ}^{\Phi} = 0.037$		2	1
0.9	0.89			8	1
ВТр-ВХ ($pK_{BH^+}=2.97$)					
0.1	0.24	$\Gamma_{ВТ}^{\Phi} = 1.240$	25.64	1	4
0.5	0.58	$\Gamma_{ВХ}^{\Phi} = 0.220$		2	1
0.9	0.92			12	1
МВП-ВХ (<i>в массе</i>) ($pK_{BH^+}=5.67$)					
0.2	0.80	$\Gamma_{МВП}^{\Phi} = 14.13$			
0.5	0.94	$\Gamma_{ВХ}^{\Phi} = 0.04$			
0.8	0.98				

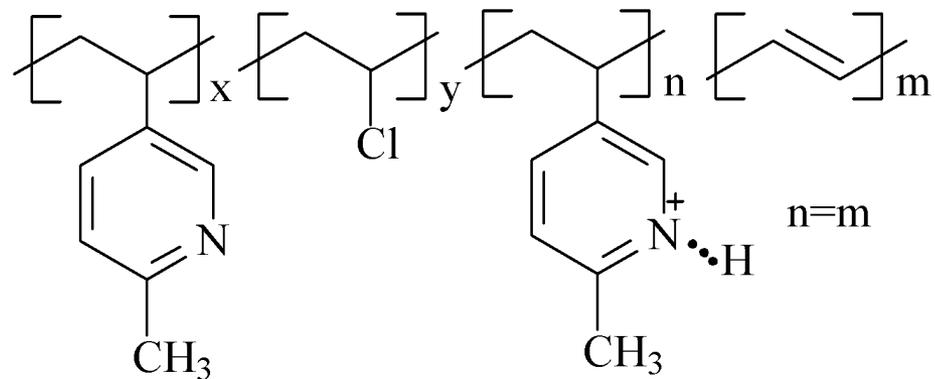
Сополимеризация ВАЗ (M_1) с ВХ (ДМФА, ДАК-0.5 мас.%, 60°C, 6ч)

Состав исх. смеси, мол. доли	Состав сополимера, рассчитанный по спектрам ЯМР ^{13}C , мол. доли				*Z, %	[η], дл/г	Выход, %
M_1	m_1	m_2	СН=СН	заряженное звено гетероцикла			
ВИМ-ВХ ($\text{pK}_{\text{BH}}^+=7.52$)							
0.80	0.8945	0.0353	0.0351	0.0351	49.90	0.74	85
0.20	0.4117	0.4113	0.0885	0.0885	17.70	0.42	65
ВБИ-ВХ ($\text{pK}_{\text{BH}}^+=5.78$)							
0.80	0.8363	0.0767	0.0480	0.0480	38.50	0.28	80
0.30	0.5540	0.3850	0.0305	0.0305	7.30	0.07	68
ВТ-ВХ ($\text{pK}_{\text{BH}}^+=2.97$)							
0.80	0.7813	0.1223	0.0482	0.0482	28.10	0.97	90
0.65	0.7825	0.1851	0.0162	0.0162	8.10	0.83	86
ВПир-ВХ ($\text{pK}_{\text{BH}}^+=1.70$)							
0.80	0.8421	0.1579	-	-	-	1.60	90
0.20	0.3490	0.6510	-	-	-	0.10	63
МВП-ВХ (<i>в массе</i>) ($\text{pK}_{\text{BH}}^+=5.67$)							
0.80	0.9767	0.2333	-	-	-	0.19	84
0.50	0.8225	0.1411	0.0182	0.0182	11.40	0.10	62 ₈

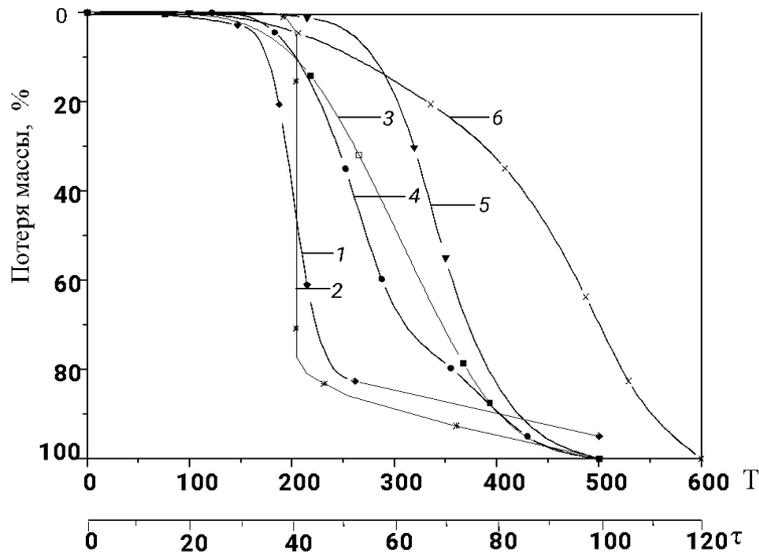
Образование промежуточного комплекса в макромолекулярной цепи



Строение сополимеров МВП-ВХ



Свойства покрытий сополимеров ВАЗ-ВХ



Кривые потери массы сополимеров: 1-ПВХ, 2-ВБИ-ВХ, 3-ВТр-ВХ, 4-Впир-ВХ, 5-ВИМ-ВХ, 6-ВТГИ-ВХ.

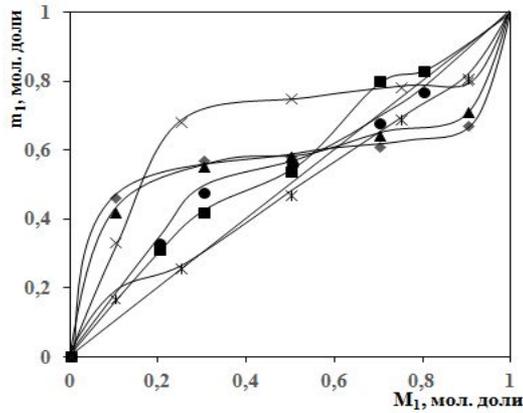
Содержание ВАЗ в сополимере мол. доли	Прочность при ударе, кг·см	Прочность при изгибе, мм	Адгезия методами надрезов, балл	
			решетч.	парал.
ВТр-ВХ				
0.25	50	4	1	1
0.45	40	1	1	1
0.75	35	1	1	2

ВПир-ВХ				
0.61	45	1	1	1
0.73	50	2	1	1
0.84	50	2	1	2

Исследование модифицированных сополимеров МВП-ВХ на антимикробную активность

№ п/п	Культура	Экстракт ортилии однобокой	Модифицированный образец со степенью кватернизации 37 %	Модифицированный образец со степенью кватернизации 30 %
1	Staphylococcus aureus P-209	—	18	14
2	Staph. aureus	10	23	12
3	Clebsiella	15	18	10
4	Ps. aeruginose	18	18	—
5	Clebsiella	—	17	—
6	Proteus	23	23	—

Характеристика сополимеров (ДМФА, ДАК – 1 % мас., 60 °С, 6 ч)



Зависимость состава сополимера (m_1) от исходного соотношения мономеров в смеси (M_1):

× – Впир (M₁)-ВА, ◆ – МВП (M₁)-ВА,
 ▲ – 4-ВП (M₁)-ВА, · – ВИМ (M₁)-ВА,
 ■ – 4-ВП (M₁)-ГЭМА, * – Впир (M₁)-ММА

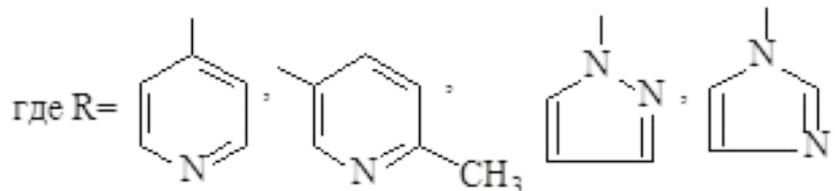
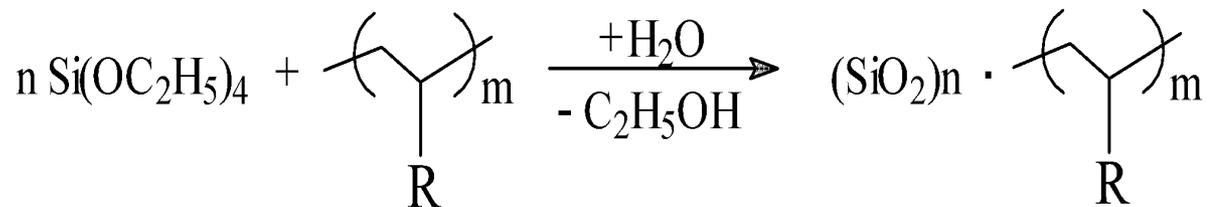
M ₁ , мол. доли		Константы сополимеризации	Выход, %	[η], дл/г	Мол. масса (средневес.), M·10 ⁻³	Длина блоков	
исх. смесь	сополимер					l ₁	l ₂
МВП (M₁)-ВА							
0.10	0.46	r ₁ =0.46±0.22	5	0.02	131	1	2
0.50	0.58	r ₂ =0.06±0.001	41	0.45	215	1	1
0.90	0.67		81	0.95	295	5	1
4-ВП (M₁)-ГЭМА							
0.20	0.31	r ₁ =0.9371±0.1	37	0.54	134	1	3
0.50	0.54	r ₂ =0.4322±0.12	53	1.30	176	2	1
0.80	0.83		66	1.85	285	5	1
4-ВП (M₁)-ВА							
0.10	0.42	r ₁ =0.16±0.03	10	0.02	108	1	1
0.50	0.58	r ₂ =0.001±0.04	39	0.48	122	1	1
0.90	0.71		78	0.93	270	2	1
Впир (M₁)-ВА							
0.10	0.33	r ₁ =0.42±0.14	44	0.25	130	1	1
0.50	0.75	r ₂ =0.05±0.04	58	0.78	180	2	1
0.90	0.80		72	0.94	270	7	1
Впир (M₁)-ММА							
0.10	0.17	r ₁ =0.45±0.01	36	0.35	75	1	5
0.50	0.47	r ₂ =0.39±0.02	67	0.97	180	1	1
0.90	0.81		93	1.20	280	5	1
ВИМ (M₁)-ВА							
0.20	0.33	r ₁ =0.63±0.08	46	0.28	120	1	2
0.50	0.56	r ₂ =0.26±0.20	58	0.67	167	2	1
0.80	0.77		70	0.85	300	4	1

Стадии получения композитов

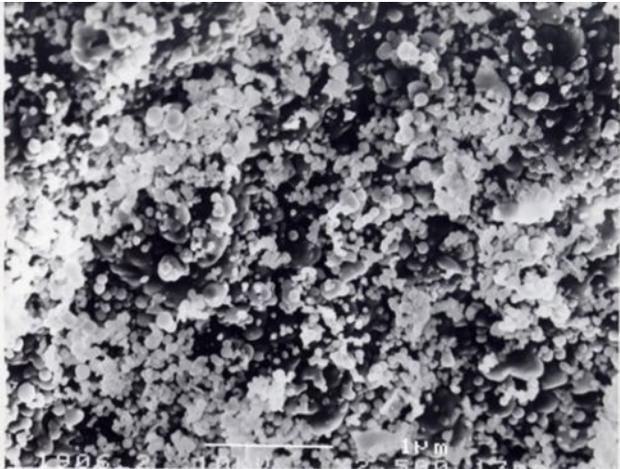
- – гидролиз кремнийорганического мономера с образованием силанолов и продуктов их поликонденсации в смеси с органическим компонентом, приводящие к образованию золя.
- – образование геля, т.е. превращение свободнодисперсной системы (золь) в связнодисперсную;
- – старение (созревание) геля (на этой стадии происходит синерезис – выделение воды в ходе продолжающейся химической реакции поликонденсации, уплотнение структуры геля);
- – сушка, удаление жидкости из пространственной структуры геля;
- – дегидратация и уплотнение геля при повышенной температуре, удаление сорбированной воды.
- – формирование композиционного материала.

Химический состав и некоторые характеристики композитов на основе ТЭОС и азотсодержащих гетероциклических полимеров

Композит	Элементный состав, %				n:m*	Выход %	S _{уд.} , м ² /г	T _{разл.} , °C
	C	H	Si	N				
ПВпир-SiO ₂	24.69	3.37	25.04	10.96	2.3 : 1	50.7	20.3	250
ПВИ-SiO ₂	22.84	2.85	27.13	10.96	2.5 : 1	49.6	10.3	270
ПВСП-SiO ₂	36.62	3.45	17.29	6.64	1.3 : 1	69.5	4.9	330
ПМВП-SiO ₂	55.49	6.00	12.81	8.45	0.8 : 1	68.3	33.7	314

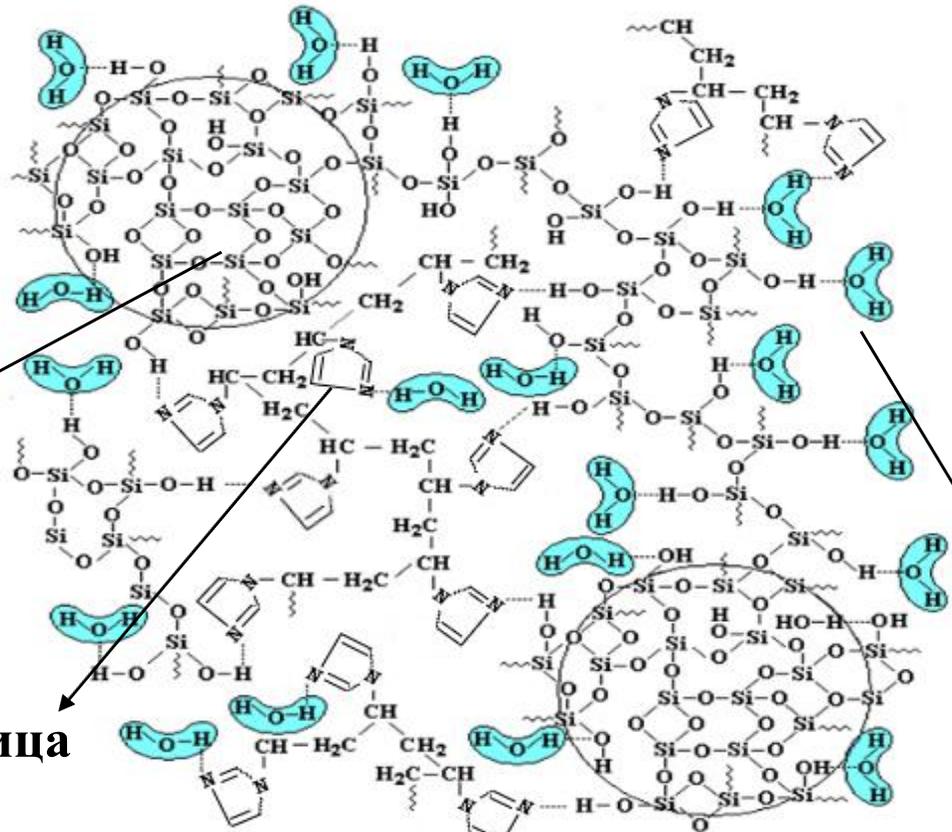


СЭМ поверхности композита ПВИ-SiO₂



размер частиц 210-300 нм
ядро

полимерная матрица



область агрегации

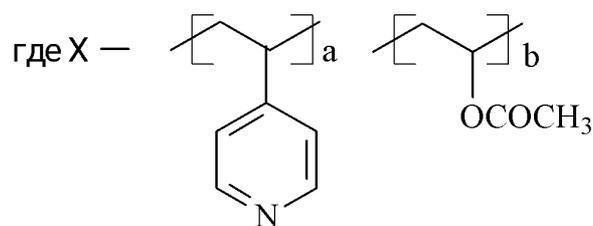
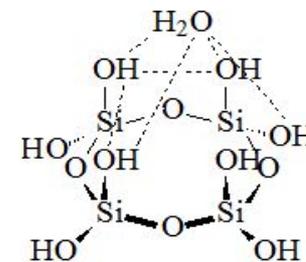
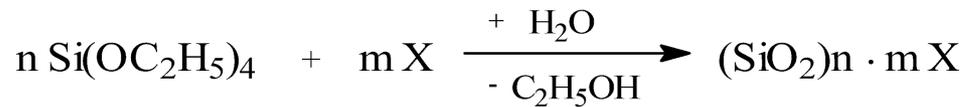
ССЕ, ПСЕ и D композитов по ионам благородных металлов в системе ТЭОС – азотистое полиоснование

Композит	<u>ССЕ, мг/г</u>				<u>D, см³/г</u>			
	<u>ПСЕ, мг/г</u>				<u>Pd(II)</u>	<u>Pt(IV)</u>	<u>Au(III)</u>	<u>Ag(I)</u>
	<u>Pd(II)</u>	<u>Pt(IV)</u>	<u>Au(III)</u>	<u>Ag(I)</u>				
ПВПир-SiO ₂	<u>139</u>	<u>582</u>	<u>115</u>	<u>273</u>	1030	6150	500	28180
	457	840	849	465				
ПВИ-SiO ₂	<u>182</u>	<u>760</u>	<u>140</u>	<u>70</u>	860	20500	1030	500
	434	799	807	443				
ПВСП-SiO ₂	<u>480</u>	<u>704</u>	<u>302</u>	<u>222</u>	10660	89000	1430	2060
	538	1010	1000	548				
ПМВП-SiO ₂	<u>370</u>	<u>420</u>	<u>110</u>	<u>47</u>	1140	2500	980	420
	635	1168	1180	647				

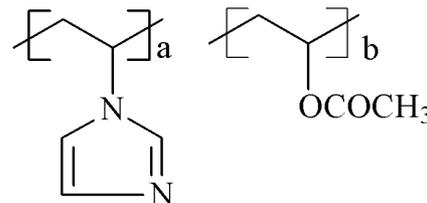
Степень заполнения функциональных групп (%) гибридных композитов ионами благородных металлов

Композит	<u>Pd(II)</u>	<u>Pt(IV)</u>	<u>Ag(I)</u>	<u>Au(III)</u>
ПВПир-SiO ₂	30	69	59	14
ПВИ-SiO ₂	42	95	16	17
ПВСП-SiO ₂	89	70	40	30
ПМВП-SiO ₂	58	36	7	9

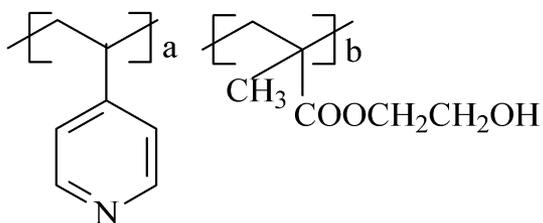
Формирование композитов в золь-гель процессе ТЭОС и азотсодержащих сополимеров



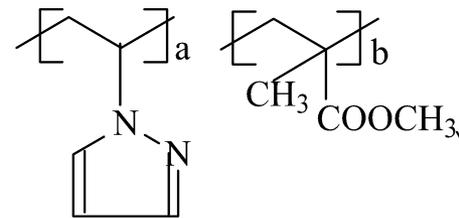
4-Пир-АА



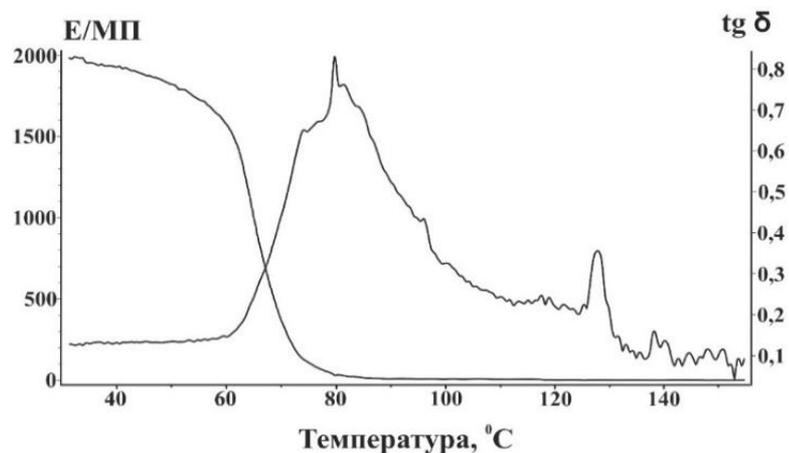
2-Пир-АА



4-ВП-ГЭМА



ВПир-ММА

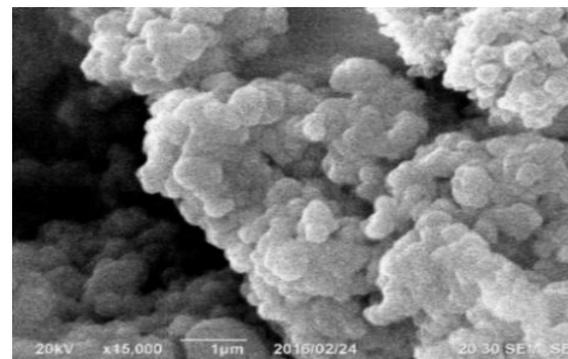
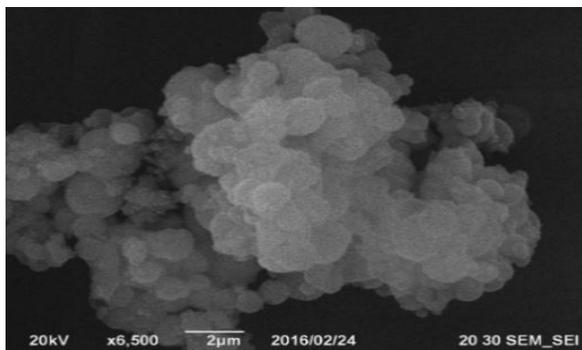
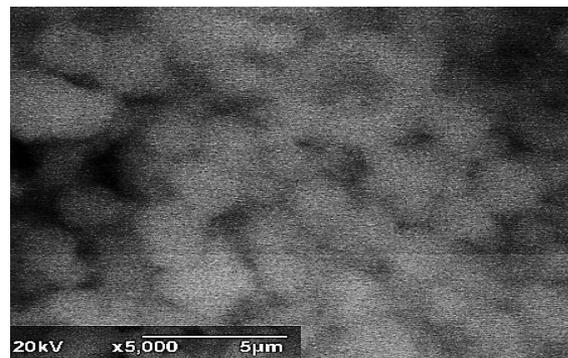
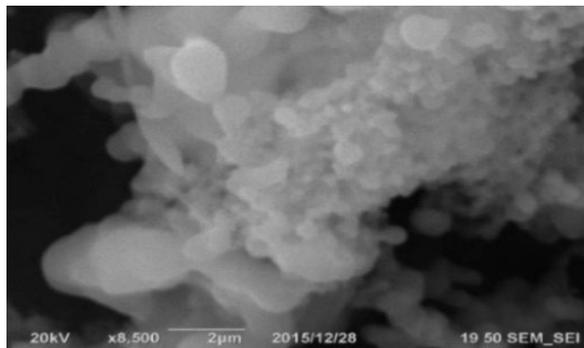


Зависимость E и $\text{tg } \delta$ от температуры композита ВПир-ММА-SiO₂

Характеристика композитов на основе азотистых полиоснований

Композит	Содержание, %		Содержание SiO ₂ , %	Выход, %	T _{разл} , °C	T _{стекл} , °C
	N	Si				
Впир-ММА:SiO ₂	11.9	6.1	13.1	63	260	55
	3.8	19.6	42.0	66	290	83
4-ВП-ГЭМА:SiO ₂	3.9	4.5	9.6	68	201	72
	2.9	14.8	31.8	58	280	103
4-ВП-ВА:SiO ₂	6.8	5.0	10.8	71	215	63
	4.0	22.0	47.1	77	320	79
ВИМ-ВА:SiO ₂	14.6	4.9	10.5	75	195	53
	8.1	23.4	50.1	69	230	82

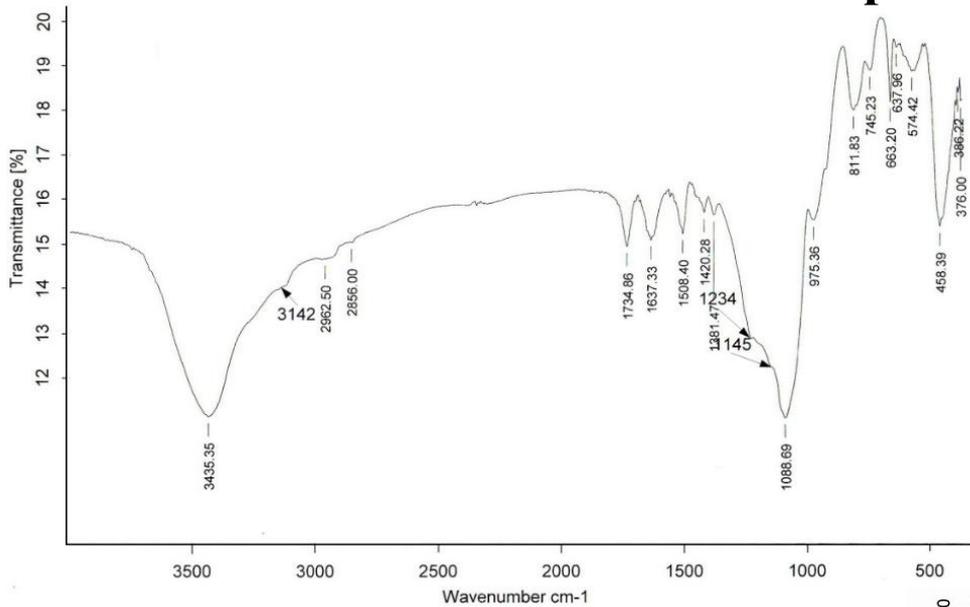
СЭМ поверхности композитов



а) 4-ВП-ГЭМА-SiO₂, б) ВПир-ММА-SiO₂, в) ВИМ-ВА-SiO₂, г) 4-ВП-ВА-SiO₂

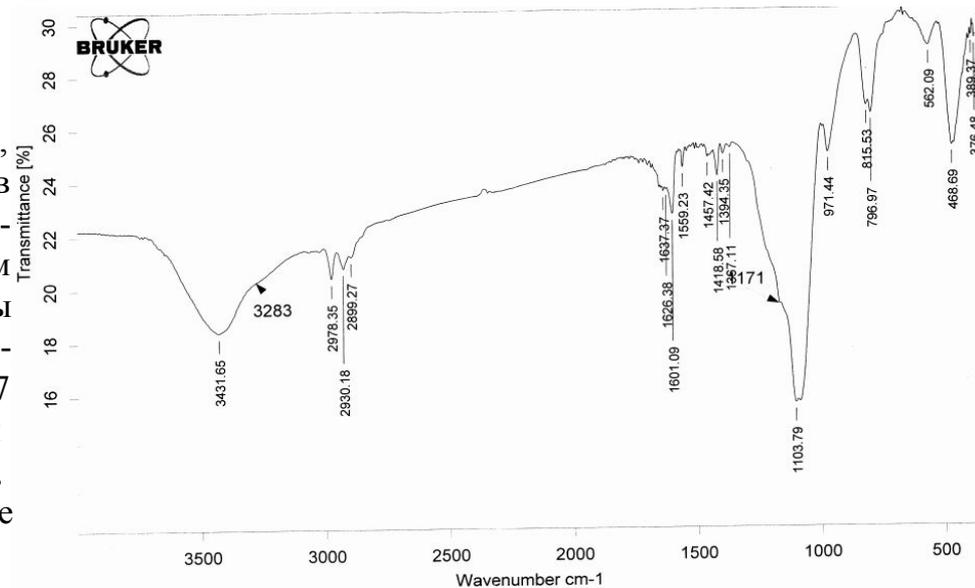
размер частиц 0.25-0.5 мкм

ИК спектры композитов



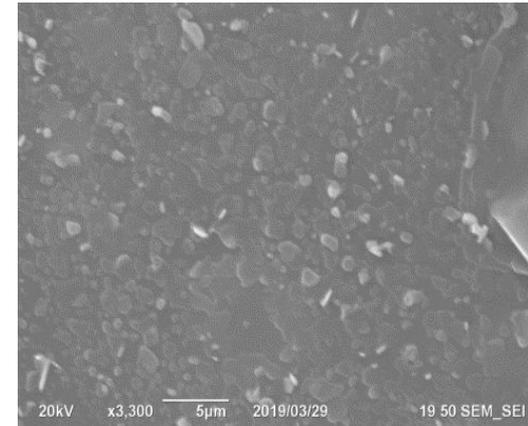
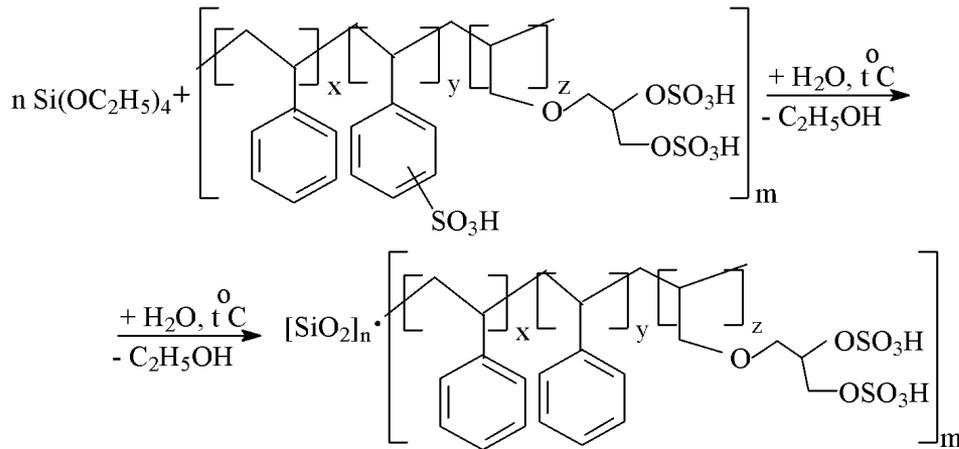
ВИМ-ВА-SiO₂

Характеристические полосы: 1100-1250 см⁻¹ (Si-O-Si), смещение полосы поглощения пиридинового атома азота в высокочастотную область с 1600 до 1630 см⁻¹ (4-ВП-ГЭМА-SiO₂, 4-ВП-ВА-SiO₂), в сравнении с их положением в ИК спектрах исходного ПВСП, смещение полосы поглощения пиразольного цикла от 1480 к 1520 см⁻¹ (Впир-ММА-SiO₂) и полос поглощения азольного цикла от 1497 до 1508 см⁻¹ (ВИМ-ВА-SiO₂). Сохраняются полосы валентных колебаний С=О (1720-1750 см⁻¹), подтверждающие наличие ВА, ММА, ГЭМА в составе КОМПОЗИТОВ



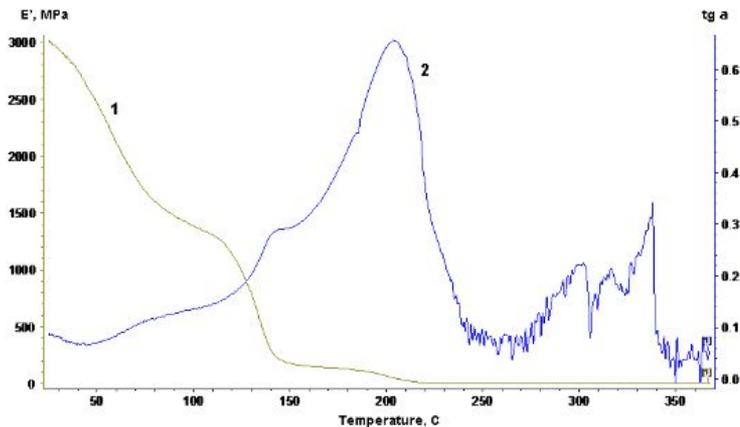
4-ВП-ВА-SiO₂

Композит ССТ-АДК-SiO₂



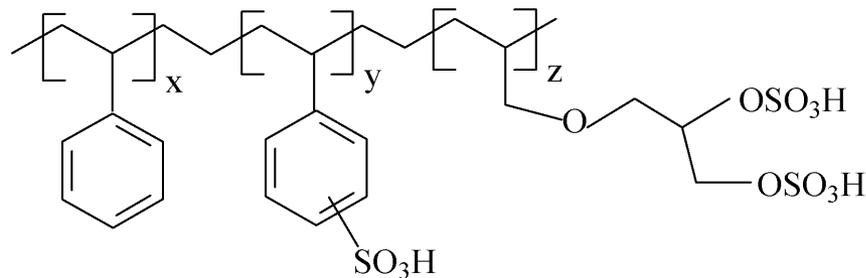
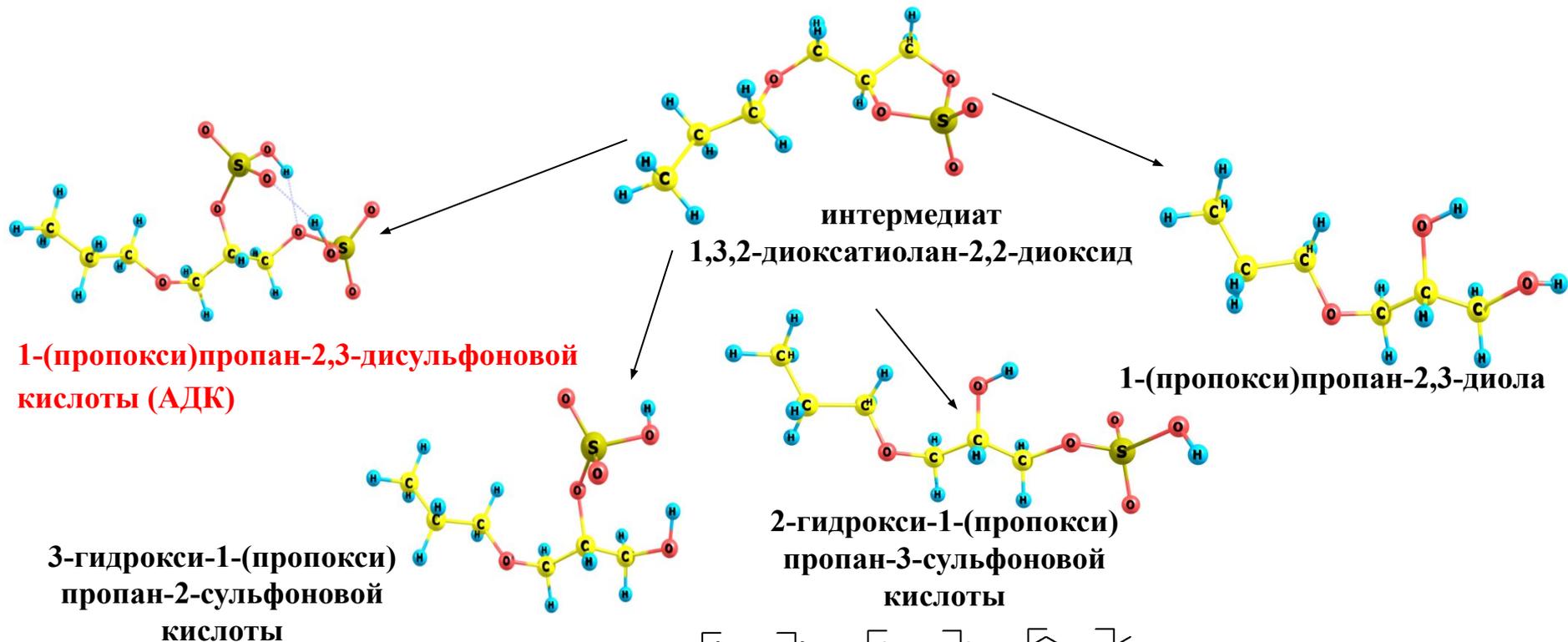
СЭМ поверхности композита

Характеристические полосы, см⁻¹: 1065, 800-740, 430, (Si-O-Si), 1170-1100 (Si-O-C), 1420-1300 (SO₃H-группы) и 710-500 (C-S). Полосы поглощения эпиксидной группы в спектрах отсутствуют, что подтверждает их раскрытие в процессе сульфирования сополимеров.



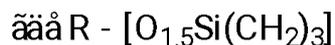
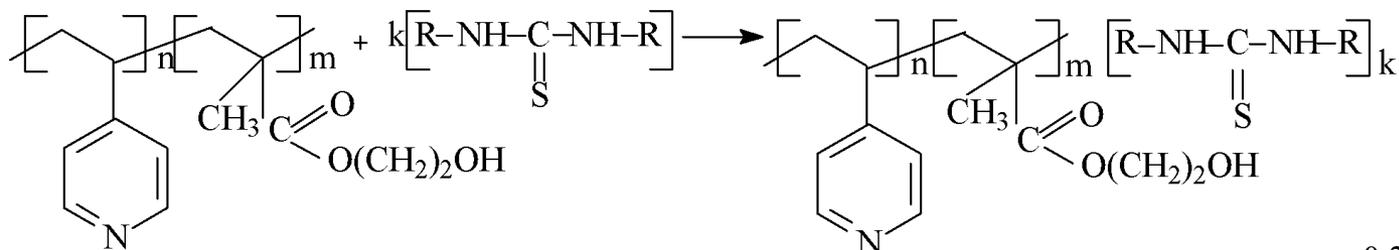
Температурная зависимость модуля растяжения (E') (1) и потерь тангенс ($tg\alpha$) (2) для мембраны ССТ-АДК-SiO₂

Сульфирование оксиранового цикла аллилглицидилового эфира (АГЭ)

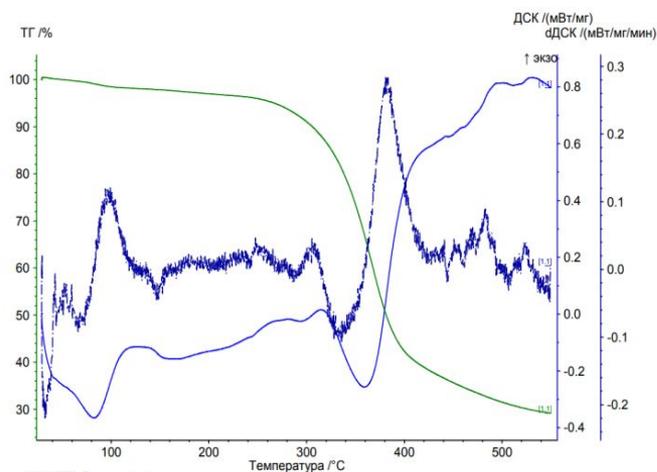


Протонная проводимость мембраны $5.1 \cdot 10^{-4}$ См/см (при 75% влажности и 298 К)

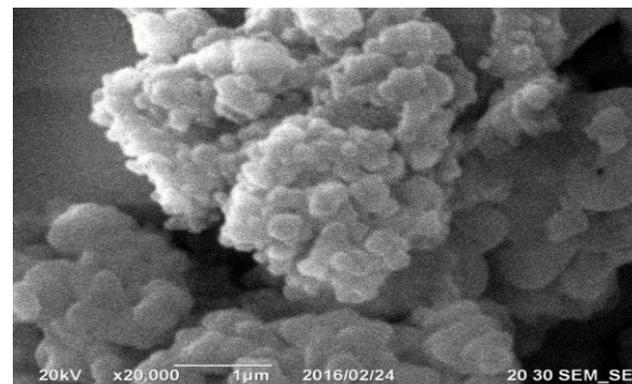
Композиты 4-ВП-ГЭМА/БТМ-3



размером частиц 0.2–0.4 мкм.



Кривые ТГ и ДСК композита 4-ВП-ГЭМА/БТМ-3

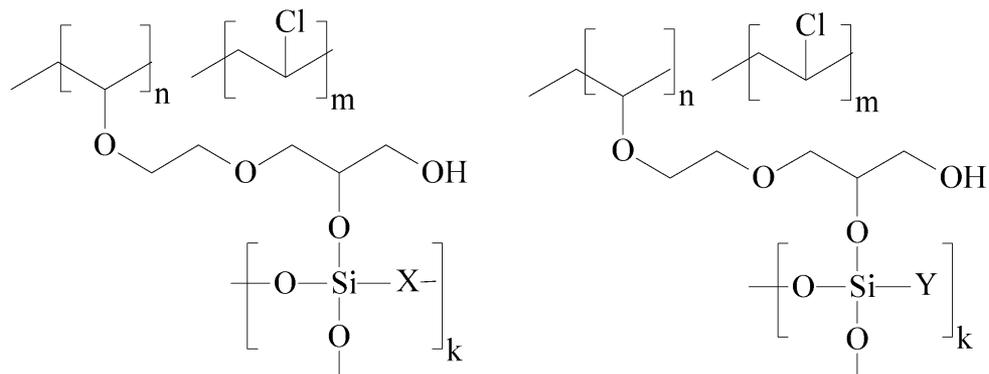


СЭМ поверхности композита

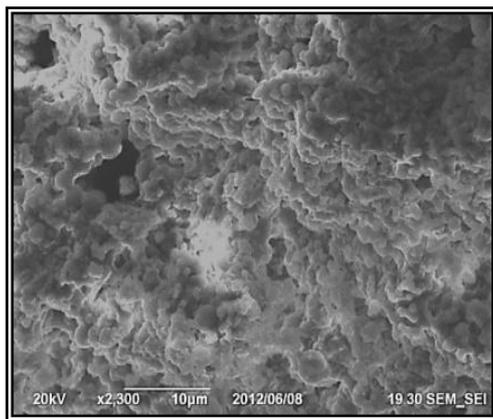
Характеристические полосы, cm^{-1} :
 1100–1250 (Si-O-Si), 1740 (C=O), смещение
 полосы поглощения пиридинового атома
 азота в высокочастотную область с 1600 до
 1624 cm^{-1} , в сравнении с положением в ИК
 спектрах исходного поли-4-винилпиридина.

Композиты ВГЭ-ВХ/БТМ-3 и ВГЭ-ВХ/ТЭАП

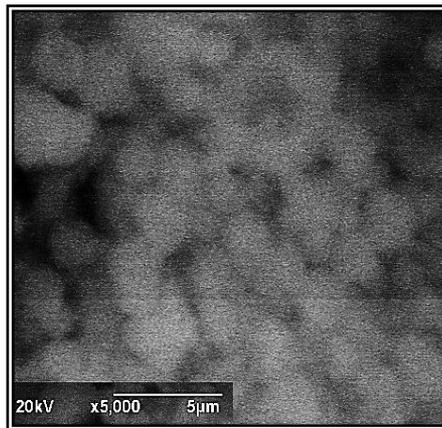
(преобладающий радиус пор 65–80 нм), удельной поверхностью по БЭТ 2.9 (ВГЭ-ВХ/БТМ-3) и 2.2 (ВГЭ-ВХ/ТЭАП) м²/г.



где $X = (\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{S})\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ (ВГЭ-ВХ/БТМ-3), $Y = (\text{CH}_2)_3\text{NHC}_5\text{H}_5\text{N}$ (ВГЭ-ВХ/ТЭАП)



а)

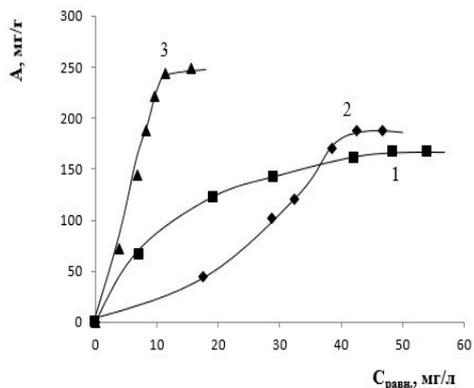


б)

СЭМ поверхности композитов ВГЭ-ВХ/БТМ-3 (а) и ВГЭ-ВХ/ТЭАП (б). (Размер частиц 1.25 до 2.5 мкм)

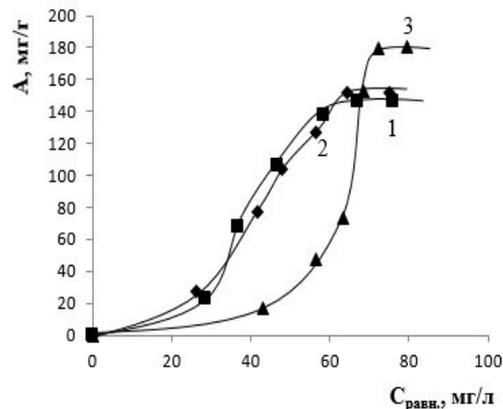
Характеристические полосы поглощения, см⁻¹: 1000-1200 (Si-O-Si), 680–690 (C-Cl), 780-830 (Si-O-C), 750-840, 810-950, 1230-1260 и 3050-3060 (эпоксигруппа отсутствует), что свидетельствует о раскрытии в процессе золь-гель синтеза эпоксидной группы и последующем образовании ковалентной связи с кремнийорганическим каркасом.

$A = 249 \text{ мг/г}$ $D = 590 \text{ см}^3/\text{г}$



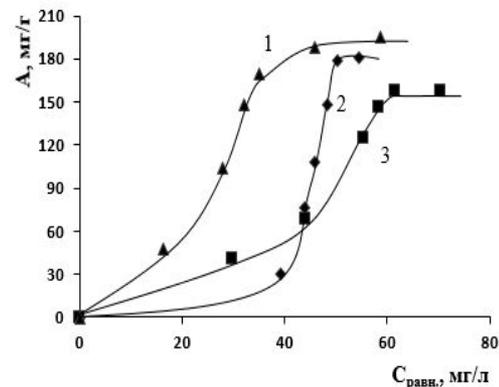
а

$A = 180 \text{ мг/г}$ $D = 2270 \text{ см}^3/\text{г}$



б

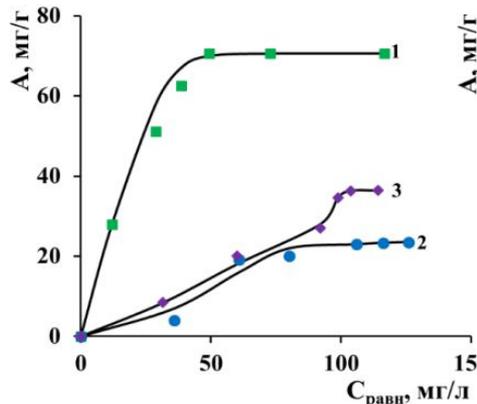
$A = 188 \text{ мг/г}$ $D = 3215 \text{ см}^3/\text{г}$



в

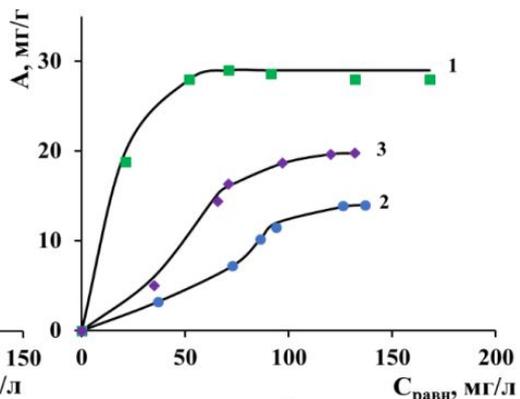
Изотермы адсорбции Pt(IV) при 298 К (1), 318 К (2) и 338 К (3) композитами: 4-ВП-ВА-SiO₂ (а), ВИМ-ВА-SiO₂ (б), 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ (в)

$A = 70 \text{ мг/г}$ $D = 1430 \text{ см}^3/\text{г}$



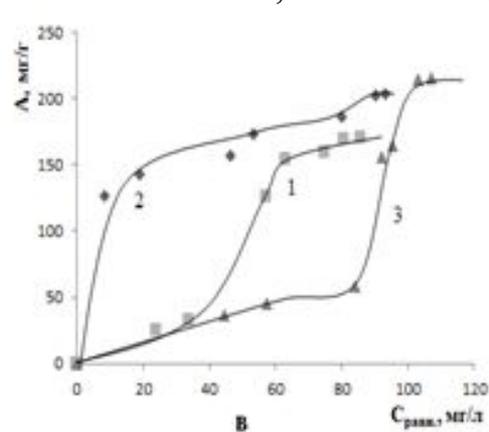
а

$A = 28 \text{ мг/г}$ $D = 167 \text{ см}^3/\text{г}$



б

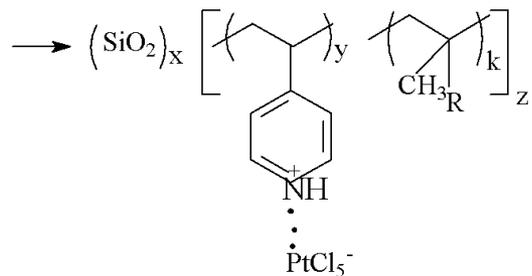
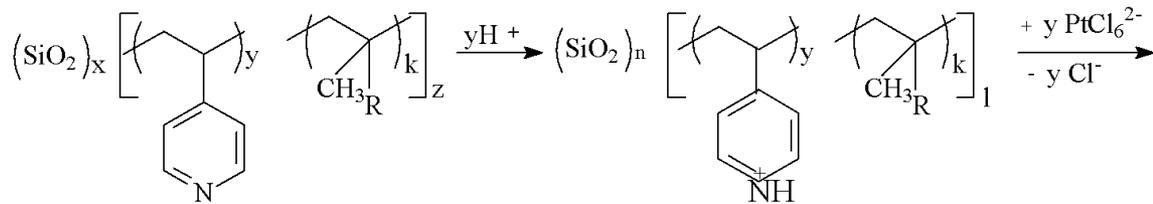
$A = 215 \text{ мг/г}$ $D = 1.1 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$



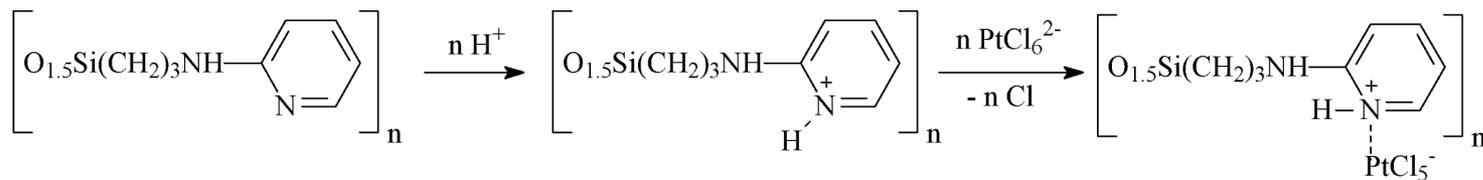
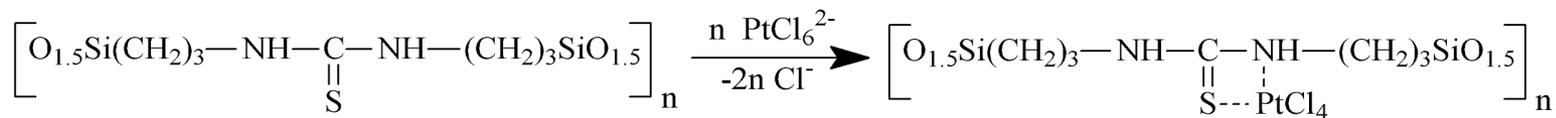
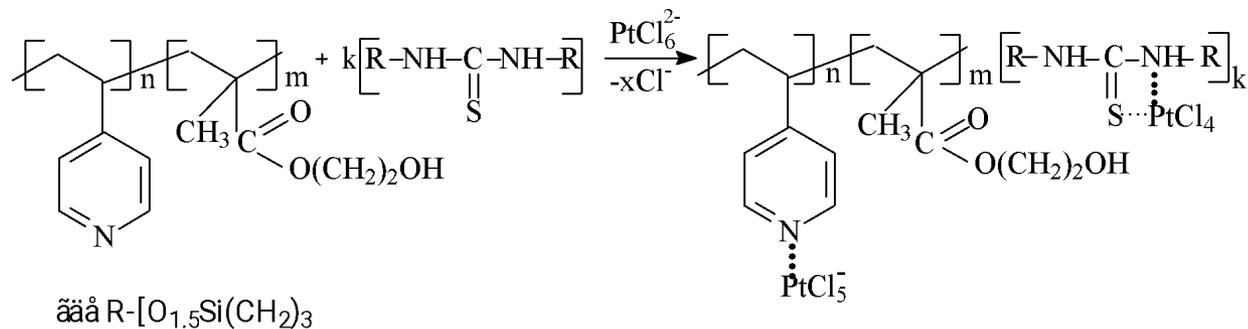
в

Изотермы адсорбции Pt(IV) ВГЭ-ВХ/БТМ-3 (а), ВГЭ-ВХ/ТЭАП (б), 4-ВП-ГЭМА/БТМ-3 (в) при 298 (1), 318 (2) и 338 К (3)

Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины (IV)



ИК-спектре композитов, насыщенного металлом, полосы поглощения в области $300\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют об образовании связи металл-азот в твердой фазе.



Параметры моделей адсорбции платины(IV)

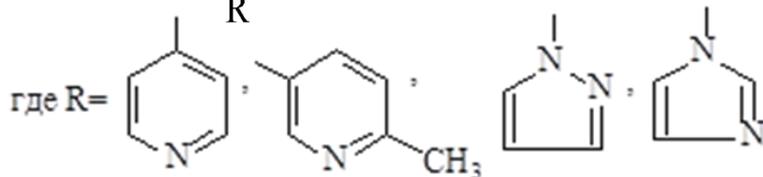
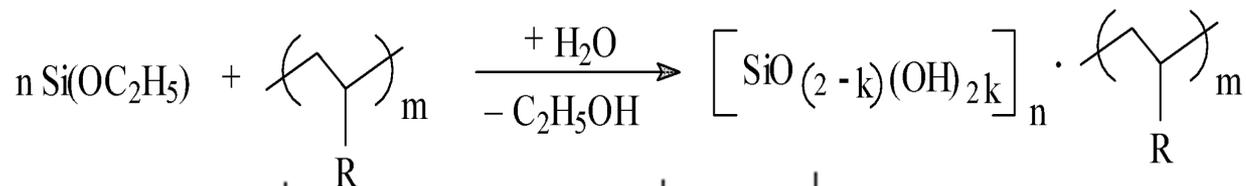
Параметры моделей	4-ВП-ВА-SiO ₂			ВИМ-ВА-SiO ₂			4-ВП-ГЭМА-SiO ₂		
	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К
<i>Модель Лэнгмюра</i>									
R^2	0.939	0.976	0.906	0.582	0.371	0.881	0.608	0.776	0.543
<i>Модель Фрейндлиха</i>									
R^2	0.998	0.910	0.944	0.938	0.944	0.962	0.959	0.970	0.967
ΔG , кДж/моль	-14.85	-25.04	-27.99	-11.80	-16.77	-20.42	-1.34	-9.47	-21.10
<i>Модель Дубинина–Радушкевича</i>									
E , кДж/моль	9.18	14.15	16.58	10.11	15.97	21.80	16.90	9.18	25.19
R^2	0.998	0.992	0.979	0.973	0.982	0.960	0.950	0.927	0.932

Параметры моделей	4-ВП-ГЭМА/БТМ-3			ВГЭ-ВХ/БТМ-3			ВГЭ-ВХ/ТЭАП		
	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К
<i>Модель Лэнгмюра</i>									
R^2	0.982	0.72	0.83	0.978	0.167	0.433	0.994	0.300	0.024
<i>Модель Фрейндлиха</i>									
R^2	0.955	0.971	0.985	0.492	0.643	0.938	0.347	0.878	0.692
ΔG , кДж/моль	-5.71	-9.97	-13.98	-19.03	-20.57	-21.28	-2.48	-5.56	-4.81
<i>Модель Дубинина–Радушкевича</i>									
E	8.25	18.90	19.19	4.69	2.29	2.79	5.93	2.45	2.77
R^2	0.911	0.911	0.952	0.950	0.885	0.983	0.841	0.982	0.950 ²⁶

Протонная проводимость полимерных пленок на основе гомополимеров и сополимеров

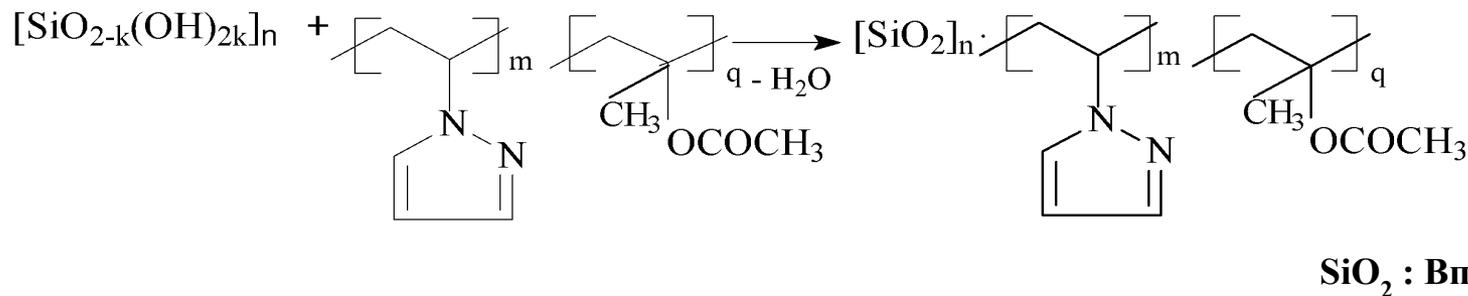
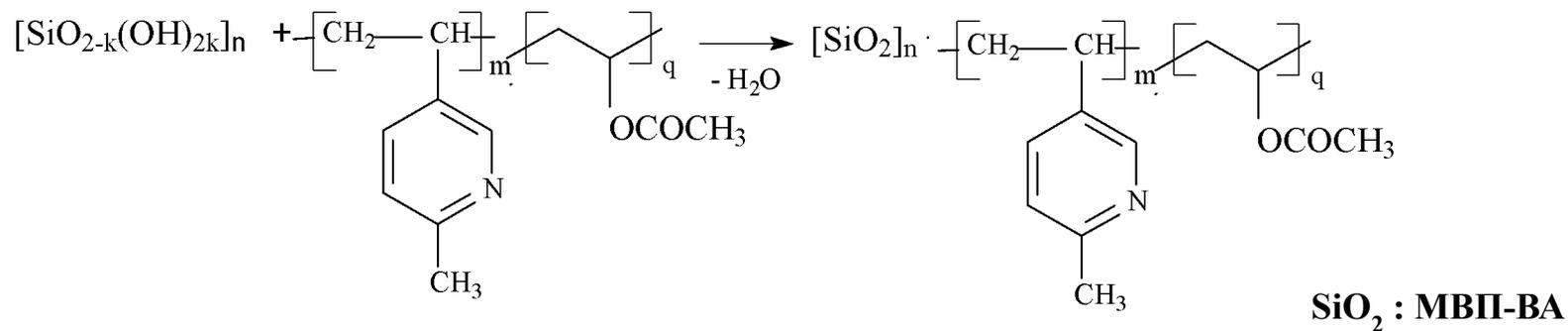
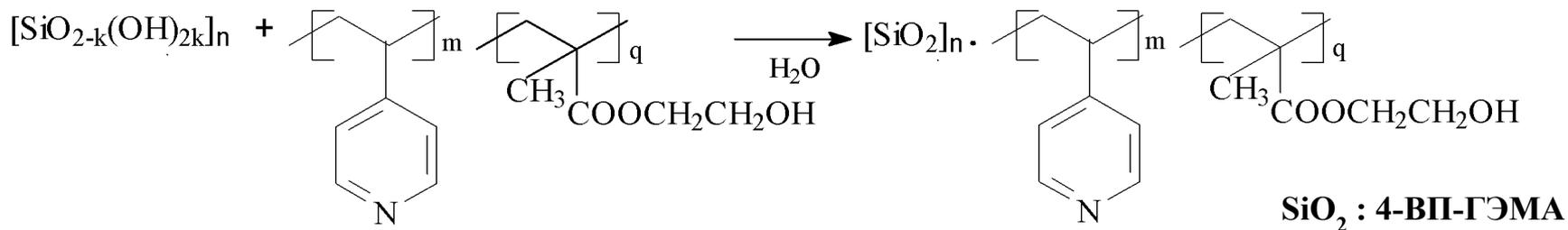
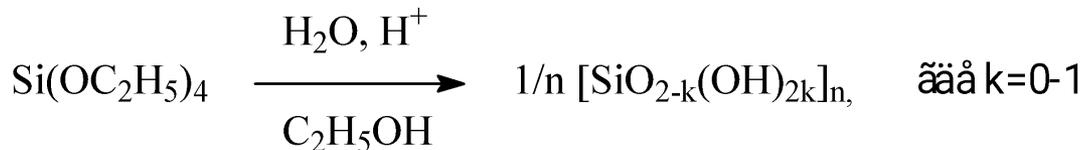
№ п/п	Основа мембраны (полимер, состав сополимера)	Удельная проводимость*, См·см ⁻¹
1.	ПВпир/Н ₃ РО ₄	2.8 · 10 ⁻⁵
2.	ПМВП/Н ₃ РО ₄	6.7 · 10 ⁻⁵
3.	ПВСП/Н ₃ РО ₄	5.6 · 10 ⁻⁵
4.	МВП-ВХ (80:20 мол. %)/Н ₃ РО ₄	9.1 · 10 ⁻³
5.	МВП-ВХ (90:10 мол. %)/Н ₃ РО ₄	6.7 · 10 ⁻³
6.	МВП-ВА (67:33 мол. %)/Н ₃ РО ₄	5.5 · 10 ⁻⁵
7.	4-ВП-ВА (80:20 мол. %)/Н ₃ РО ₄	7.65 · 10 ⁻³
8.	4-ВП-ГЭМА (50:50 мол. %)/Н ₃ РО ₄	5.3 · 10 ⁻³
9.	4-ВП-ГЭМА (80:20 мол. %)/Н ₃ РО ₄	6.4 · 10 ⁻³
10.	Впир-ВА (80:20 мол. %) /Н ₃ РО ₄	7.65 · 10 ⁻³
11.	Впир-ММА (50:50 мол. %)/Н ₃ РО ₄	3.5 · 10 ⁻⁴
12.	Впир-ММА (75:25 мол. %)/Н ₃ РО ₄	4.1 · 10 ⁻⁴
13.	Впир-ВХ (50:50 мол. %)/Н ₃ РО ₄	1.8 · 10 ⁻⁴
14.	Впир-ВХ (85:15 мол. %)/Н ₃ РО ₄	2.4 · 10 ⁻⁴

Схема получения полимерных мембран на основе композитов



- Гидролиз ТЭОС в присутствии (со)полимеров из водно-спиртовых растворов в отсутствие катализатора при различных соотношениях силан – органический (со)полимер. При этом доля кремниевого блока варьировалась с учетом необходимой эластичности конечного образца и не превышала 10 мол. %.
- Введение в полученный гидролизат пленкообразователя (поливинилбутираль - ПВБ) в соотношении композит – ПВБ = 1:0.04, гомогенизация смеси.
- Нанесение смеси гидролизата и пленкообразователя на стеклянную или лавсановую поверхность.
- Отверждение пленок в процессе высушивания на воздухе.
- Термическая обработка при 110 °С.
- Отделение от подложки (стекло, лавсан) и активация мембран 9 М раствором ортофосфорной кислоты.

Золь-гель синтез композитных мембран

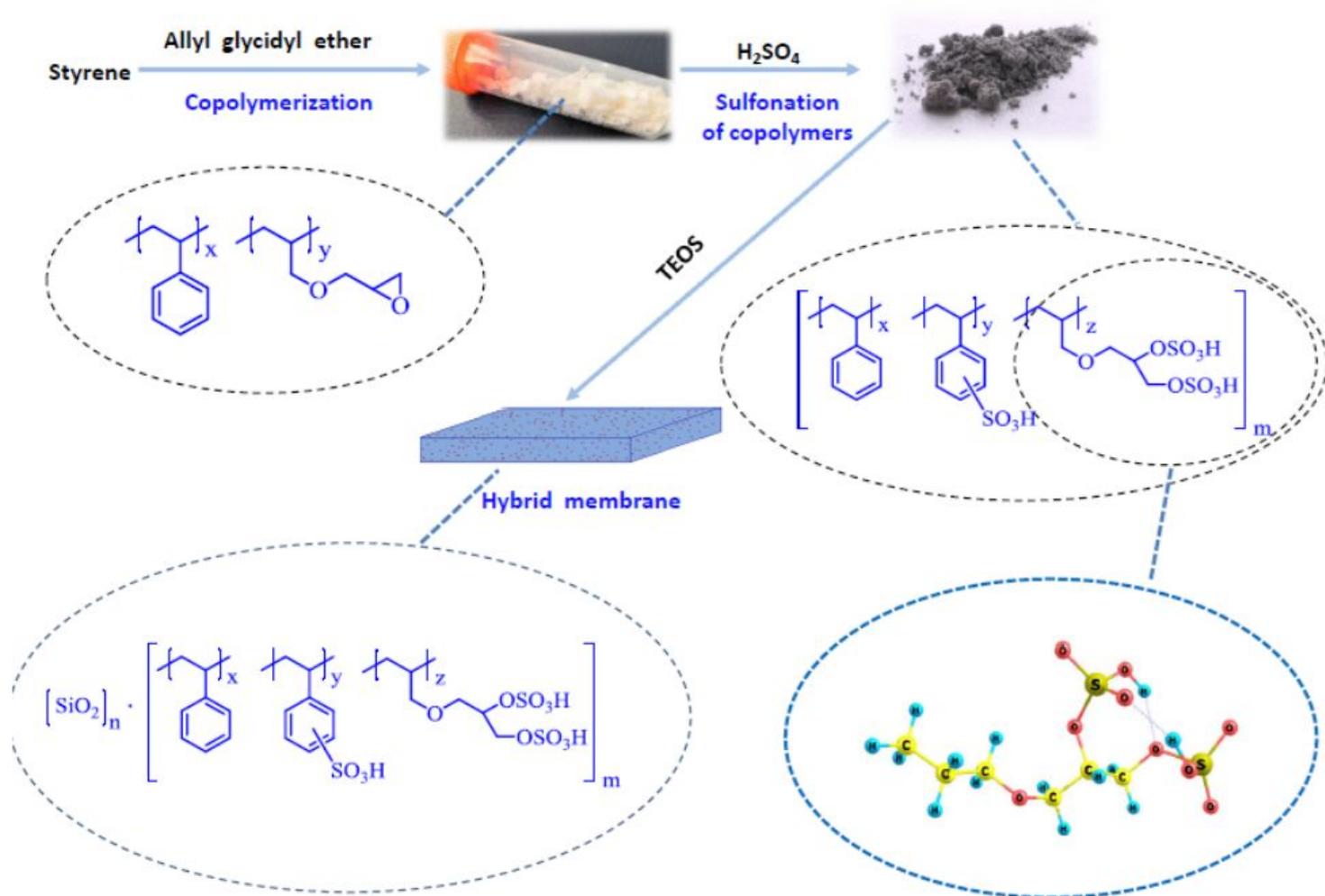


Удельная электропроводность полимерных пленок на основе композитов

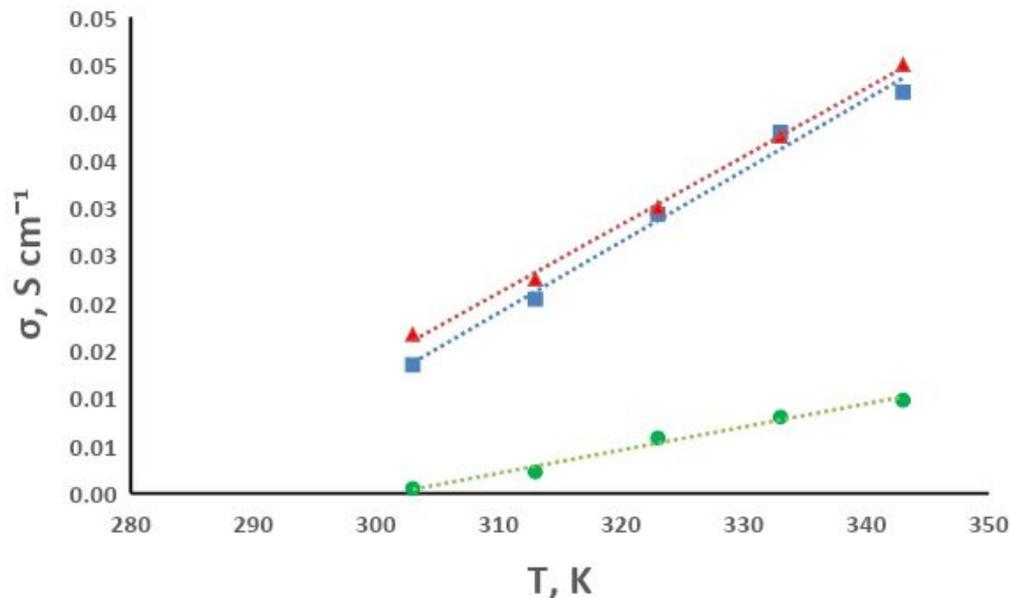
№ п/п	Состав композитной мембраны (мольное соотношение компонентов)	Удельная электропроводимость, См/см
1.	SiO ₂ : ПВпир (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$5.6 \cdot 10^{-3}$
2.	SiO ₂ : ПМВП (1 : 19) /H ₃ PO ₄	$2.0 \cdot 10^{-2}$
3.	SiO ₂ : ПВСП (1 : 19) /H ₃ PO ₄	$1.8 \cdot 10^{-2}$
4.	SiO ₂ : МВП-ВХ (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$1.2 \cdot 10^{-3}$
5.	SiO ₂ : МВП-ВХ (1 : 13)/H ₃ PO ₄	$8.5 \cdot 10^{-3}$
6.	SiO ₂ : МВП-ВА (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$1.0 \cdot 10^{-2}$
7.	SiO ₂ : 4-ВП-ВА (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$2.3 \cdot 10^{-2}$
8.	SiO ₂ : 4-ВП-ГЭМА (1:19) /H ₃ PO ₄	$3.8 \cdot 10^{-2}$
9.	SiO ₂ : 4-ВП-ГЭМА (1:13)/H ₃ PO ₄	$4.7 \cdot 10^{-2}$
10.	SiO ₂ : Впир-ВА (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$1.6 \cdot 10^{-3}$
11.	SiO ₂ : Впир-ММА (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$1.4 \cdot 10^{-3}$
12.	SiO ₂ : Впир-ММА (1 : 13)/H ₃ PO ₄	$7.8 \cdot 10^{-3}$
13.	SiO ₂ : Впир-ВХ (1 : 19)/H ₃ PO ₄	$4.6 \cdot 10^{-3}$
14.	SiO ₂ : Впир-ВХ (1 : 13)/H ₃ PO ₄	$5.4 \cdot 10^{-3}$

Толщина пленок 40-50 мкм, термостойкость до 290 °С, прочность при разрыве 55.5 ± 2.1 МПа, относительное удлинение 15 ± 5 %, ионообменная емкость от 1.3 до 2.1 мг-экв/г, энергия активации мембран 12-13.57 кДж/моль.

Гибридные мембраны ССТ-АГЭ/SiO₂



Температурная зависимость протонной проводимости мембран: нафион (1), ССТ-АДК-SiO₂ (2), ССТ-АГЭ (3)



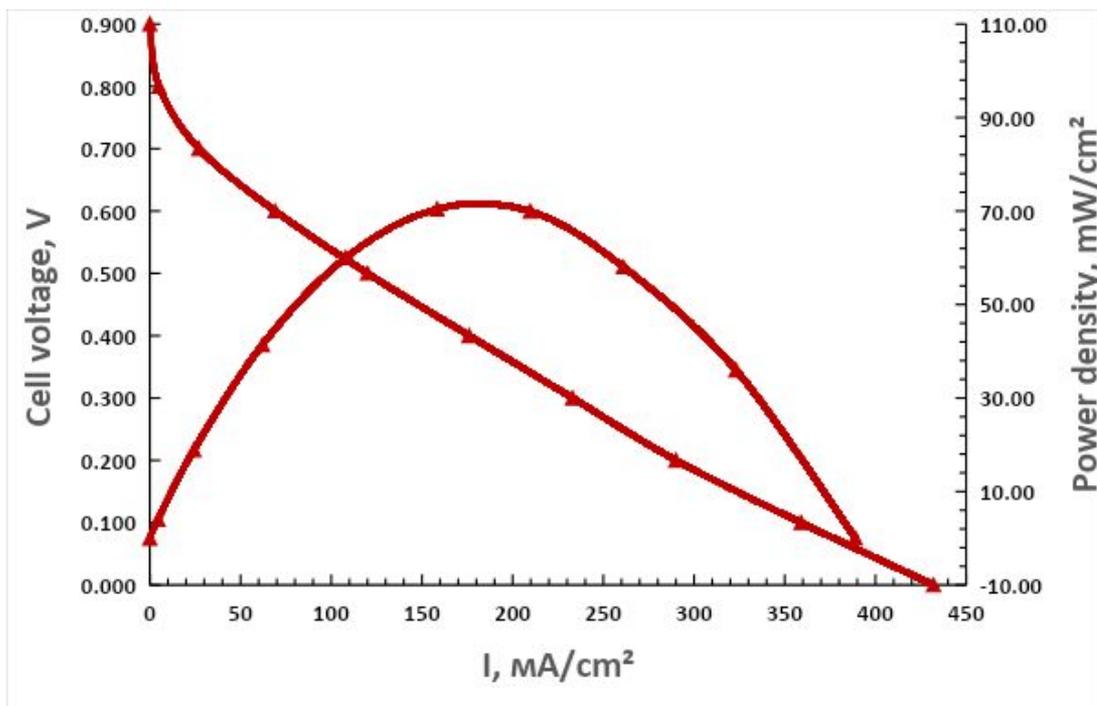
Протонная проводимость мембраны $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ (при 75% влажности и 298 К)

Элементный состав, степень сульфирования (α), ионообменная емкость, водопоглощение мембран, лямбда (λ)

Мембраны	Элементный анализ (С:Н:S:Si), %	α , %	ИОЕ теорет., ммол · г ⁻¹	ИОЕ титров., ммол · г ⁻¹	Водопогл., % 30°C/100°C	λ (nH ₂ O/nSO ₃) 30°C/100°C
ССТ-АДК	67.89:6.85:9.91:0.0	53	3.1	2.3	10/87	2.5/21
ССТ-АДК-SiO ₂ (9:1)	61.04:6.17:8.84:4.0	48	2.8	2.1	6/51	1.6/11

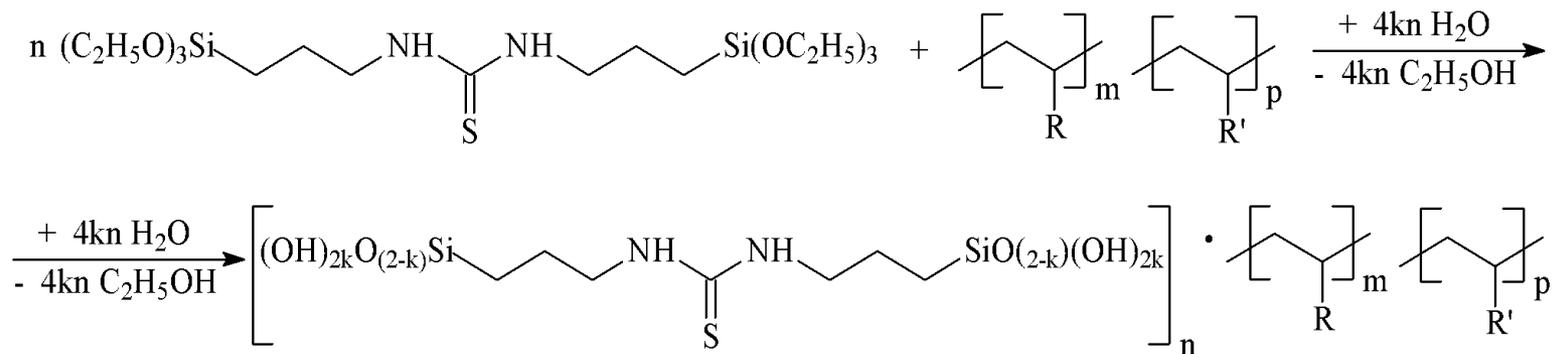
Механический анализ ССТ-АГЭ и ССТ-АДК-SiO₂ мембран

Мембраны	Модуль упругости, МПа	Прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ССТ-АГЭ	15	5	37
ССТ-АДК-SiO ₂	97	7	12

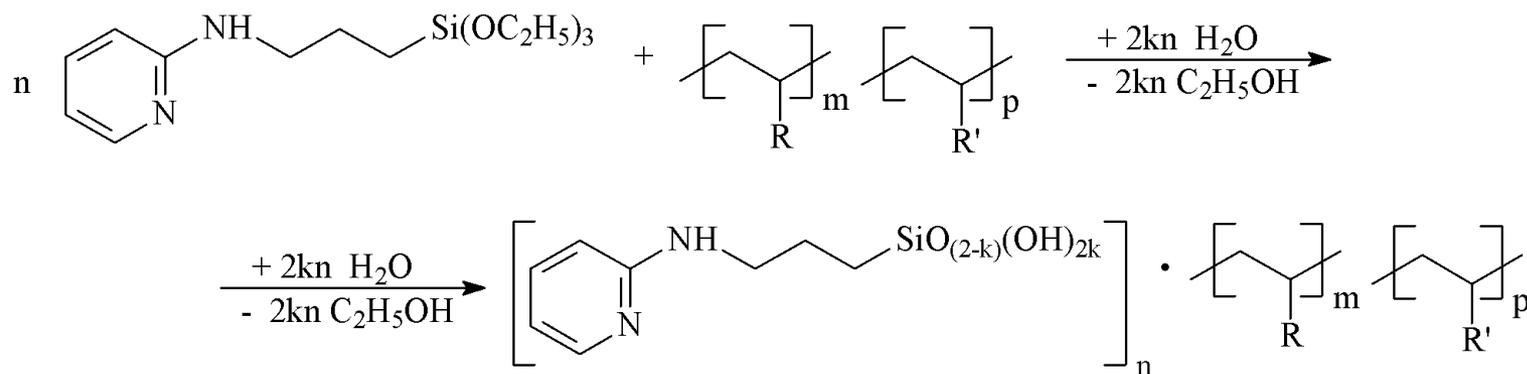


Вольтамперная характеристика мембраны ССТ-АДК-SiO₂

ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ



ВГЭ-ВХ/БТМ-3



ВГЭ-ВХ/ТЭАП

где R – Cl; R' – O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH(O)-CH₂

Данные ИК спектроскопии и элементного анализа мембран

Мембрана	Характеристические полосы, см ⁻¹	Содержание, % мас.				n:m*
		N	Si	S	Cl	
ВГЭ-ВХ/БТМ-3	3300-3270, 1660-1550 (N–H), 1400-1100 (C=S), ~1040, 790-740, 450 (Si–O), 1120-1000 (Si–O–C), 700-600 (C–Cl)	5.19	9.79	6.48	23.40	1.15:1
ВГЭ-ВХ/ТЭАП	3450, 1550 (N–H), 1660-1580 (C=N), 1370-1330 (C _{аром} –N), ~1040, 790-740, 450 (Si–O), 1120-1000 (Si–O–C), 700-600 (C–Cl), 3000-2900, 1250, 950-815, 880-750, 450 (эпоксигруппа)	1.54	3.81	–	49.58	3:1

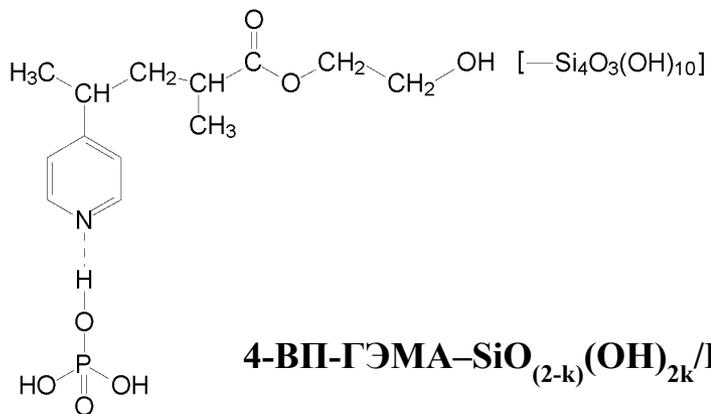
Физико-химические и электрические свойства гибридных мембран

Мембрана	T, °C	ВП, %	ИОЕ, мг-экв/г	σ ($\varphi = 75\%$), См/см	E_A , Дж/моль
ВГЭ-ВХ/ БТМ/Н ₃ РО ₄	30	5.0	2.5	$3.52 \cdot 10^{-3}$	5.5
	50	25.3		$3.92 \cdot 10^{-3}$	
	80	40.9		$4.88 \cdot 10^{-3}$	
ВГЭ-ВХ/ ТЭАП/Н ₃ РО ₄	30	6.8	1.6	$1.19 \cdot 10^{-3}$	15.11
	50	43.5		$1.73 \cdot 10^{-3}$	
	80	60.8		$2.89 \cdot 10^{-3}$	

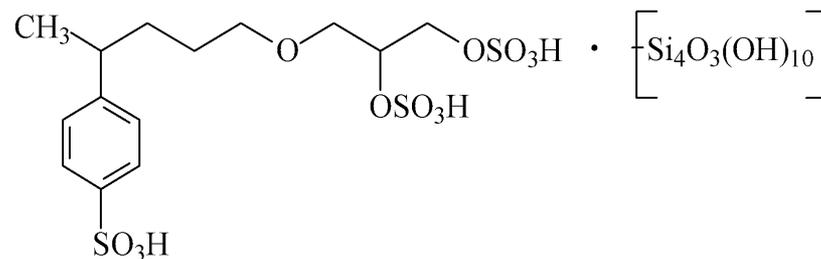
Механические характеристики мембран

Модуль упругости при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ВГЭ-ВХ/БТМ/H_3PO_4		
88	12	16
ВГЭ-ВХ/ТЭАП/H_3PO_4		
92	7	12

Схема модельной структуры композитов



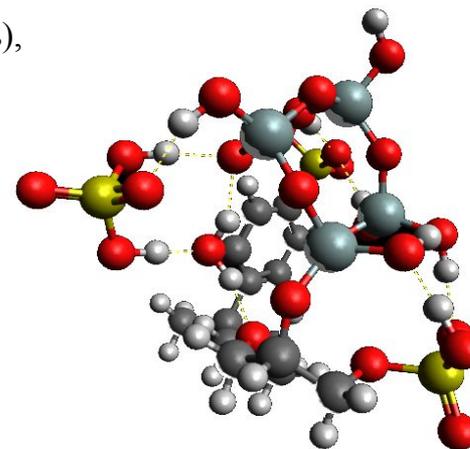
4-ВП-ГЭМА-SiO₂(OH)_{2k}/H₃PO₄



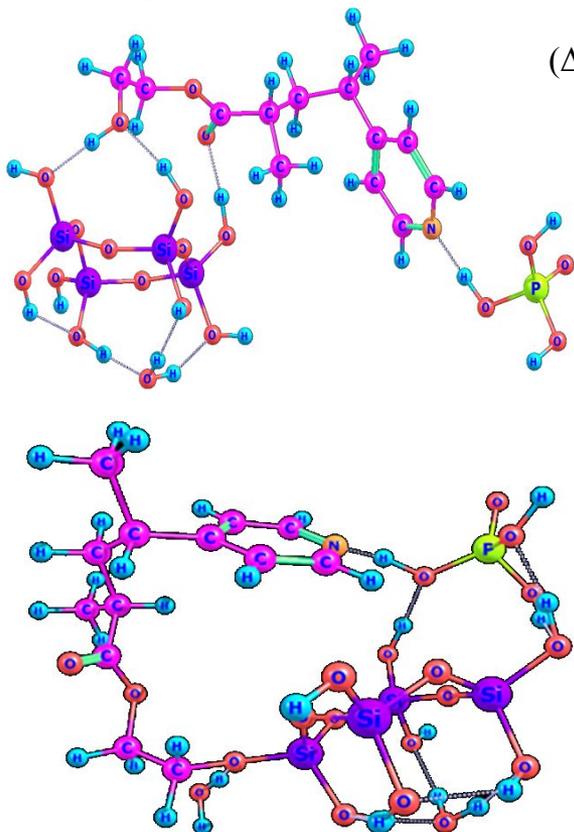
ССТ-АДК-SiO₂

(ΔE 13.25 кДж/моль; ΔG 10.19 кДж/моль),

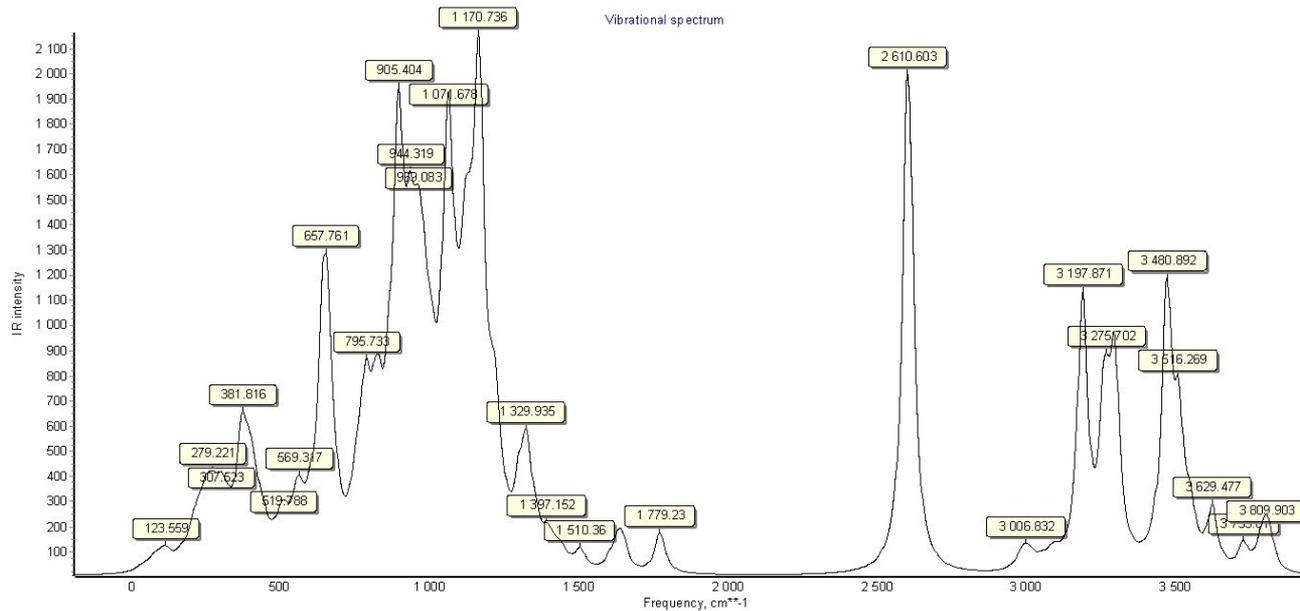
Наличие двух молекул воды в составе мембран 4-ВП-ГЭМА-SiO₂ позволяет объяснить более высокое значение их удельной электропроводности по сравнению с мембранами ССТ-АДК-SiO₂ ($4.7 \cdot 10^{-2}$ и $1.35 \cdot 10^{-2}$, соответственно).



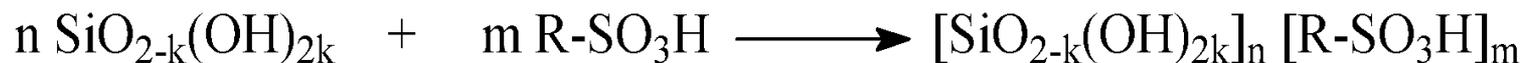
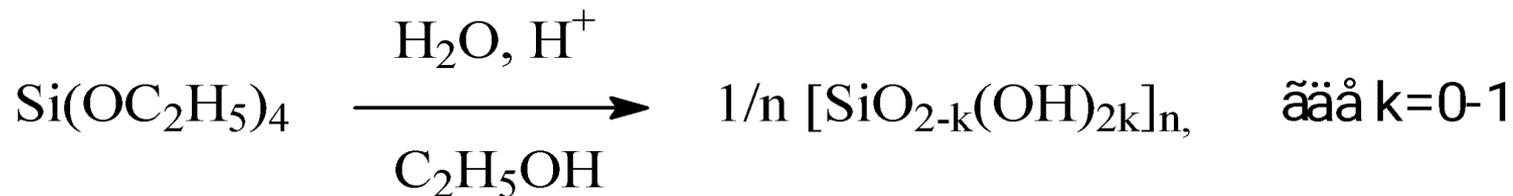
жёлтый – S; красный – O; тёмно-серый – C; светло-серый – H; серо-зеленый – Si.



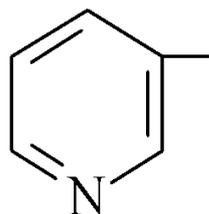
Ик Спектр рассчитан и полученный



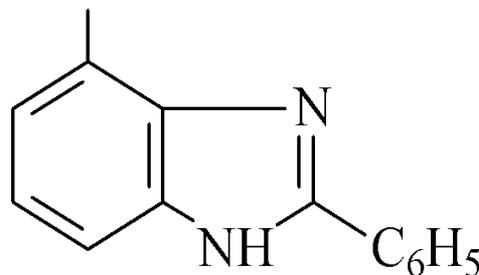
Композитные мембраны SiO₂:ПСК, SiO₂:ФБИСК



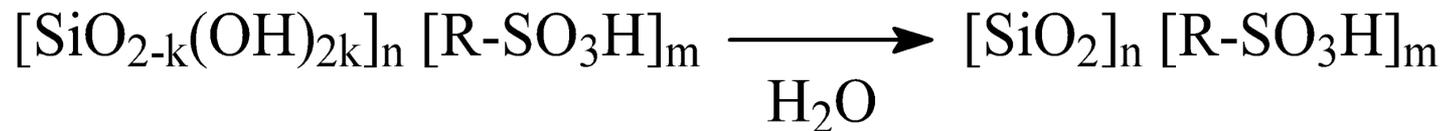
где R=



ПСК

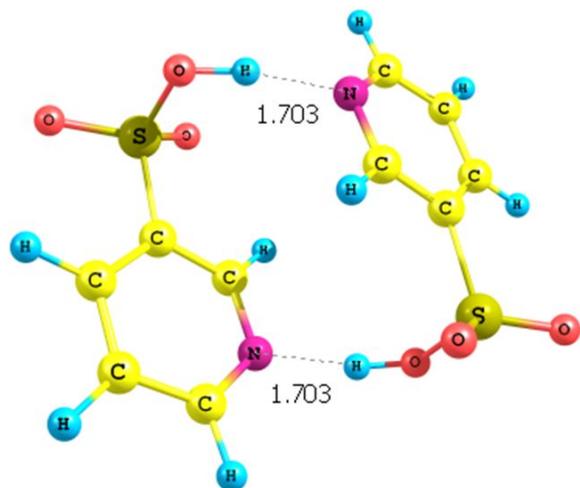


ФБИСК

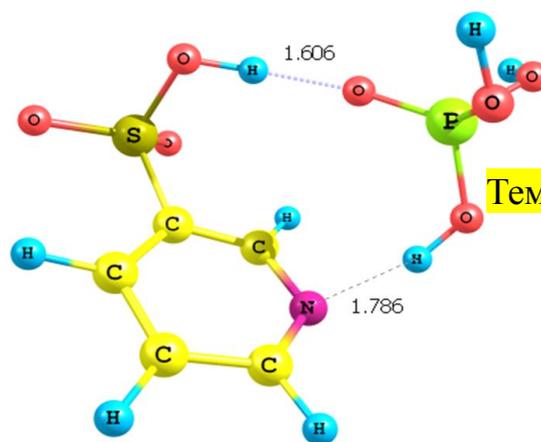


Характеристические линии в ИК спектрах диоксида кремния, ароматических сульфокислот и гибридных мембран на их основе

Группа, связь	Диапазон, см ⁻¹ (интенсивность)				
	SiO ₂ *	ФБИСК	ПСК	ФБИСК-SiO ₂	ПСК-SiO ₂
Si-O-Si	1110 (с)	-	-	1073 (с)	1137 (с)
Si-OH	806 (сл)	-	-	798 (сл)	810 (сл)
S(=O ₂)	-	1348 (ср)	1360 (ср)	1345 (ср)	1344 (ср)
S=O	-	1028 (ср)	1118 (ср)	1027 (ср)	1020 (ср)
Ароматическое кольцо	-	1565 (ср)	1550 (ср)	1568 (ср)	1551 (ср)
Пиридиновый азот	-	1629 (ср)	1618 (ср)	1629 (ср)	1617 (ср)
P=O	-	-	-	1235 (ср)	1228 (ср)
P-O-H	-	-	-	991 (ср)	991 (ср)
Водородная связь	3100-2900 (с)	3200-3000 (с)	3200-3000 (с)	3700-2800 (ш, сл)	3700-3100 (ш, сл)



Димер ПСК-ПСК



Комплекс ПСК-Н₃Р₄

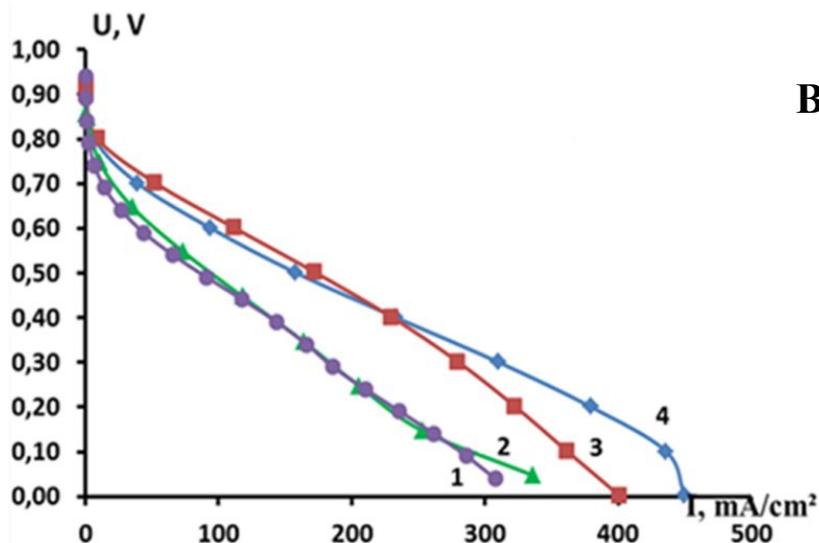
Температурные зависимости

Характеристики экспериментальных и промышленных мембран ($\varphi = 75\%$)

Показатель		Мембрана			
		ФБИСК-SiO ₂ / H ₃ PO ₄	ПСК-SiO ₂ /H ₃ PO ₄	Nafion 212	МФ-4 СК
S, см ²		0.139	0.139	0.139	0.139
d, см		0.012	0.0123	0.005	0.012
E _A , кДж/моль		21.73	24.93	17.04	29.92
R, Ом	T=303 К	270	71.94	2.55	10.75
	T=318 К	210	46.50	2.00	6.00
	T=338 К	115	25.75	1.20	2.98
	T=353 К	86.33	16.03	1.01	2.00
σ, См/см·10 ²	T=303 К	0.032	0.12	1.4	0.8
	T=318 К	0.041	0.19	1.8	1.4
	T=338 К	0.075	0.34	3.0	2.9
	T=353 К	0.10	0.55	3.6	4.3
Ионообменная емкость, мг·экв/г		2.70	1.84	0.95	0.84

Механические характеристики мембран

Мембрана	Модуль упругости, МПа		Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	$\varphi = 50 \%$	$\varphi = 100 \%$	$\varphi = 50\%$	$\varphi = 100 \%$	$\varphi = 50 \%$	$\varphi = 100 \%$
ПСК-SiO ₂ /H ₃ PO ₄	113	128	4	2	18	3
ФБИСК-SiO ₂ /H ₃ PO ₄	137	191	6	2	5	1
Nafion 212	160	132	25	15	316	246



Вольт-амперные характеристики полученных мембран: 1 – Nafion, 2 – 4-ВП-ГЭМА-SiO₂/H₃PO₄, 3 – ФБИСК-SiO₂/H₃PO₄, 4 – ПСК-SiO₂/H₃PO₄