

---

---

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2021 г. О. С. Лёзова<sup>1, \*</sup>, О. А. Загребельный<sup>1</sup>, Е. Л. Краснопева<sup>1, 2</sup>,  
А. С. Баранчиков<sup>3</sup>, О. А. Шилова<sup>1</sup>, А. Г. Иванова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
В. О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: os\_zar@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2020 г.

После доработки 26.04.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Получены и исследованы мембраны на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, немодифицированного и модифицированного аминсульфоновой кислотой с тетраэтоксисиланом и без него, а также мембраны несшитые фурфуролом, но модифицированные аминсульфоновой кислотой. Исследованы состав, морфология поверхности, степень набухания в воде и удельная электропроводность. Выявлено, что электролитическая мембрана на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта, модифицированного тетраэтоксисиланом и аминсульфоновой кислотой, имеет наиболее высокое значение удельной электропроводности ( $2.35 \times 10^{-2}$  См/см при температуре 95°C) и более широкий диапазон температурной устойчивости (20–160°C) по сравнению с другими полученными мембранами на основе поливинилового спирта и эталонной мембраны Нафион-115. Определено, что степень набухания разработанных мембран является достаточно высокой по сравнению с эталонной мембраной Нафион-115.

**Ключевые слова:** гибридная электролитическая мембрана, сшитый поливиниловый спирт, фурфурол, золь-гель метод, аминсульфоновая кислота, тетраэтоксисилан, ионная проводимость, степень набухания в воде

**DOI:** 10.31857/S0132665121020062

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание ученых всего мира уделяется проблемам разработки альтернативных источников энергии [1, 2]. Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) являются перспективными экологически чистыми источниками энергии [3]. Как известно, широко применяемая в ТПТЭ перфторированная сульфокислотная мембрана Нафион, обладающая рядом достоинств, имеет и определенные недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и температуре выше 60°C, высокую проницаемость по молекулярному кислороду и высокую себестоимость [4]. Одним из альтернативных типов ионопроводящих мембран для ТПТЭ являются композитные мембраны на основе сшитого поливинилового спирта (ПВС)

[5, 6]. Выбор ПВС обусловлен его высокой термопластичностью, хорошими пленкообразующими свойствами и экономической доступностью. Необходимо отметить, что немодифицированный ПВС имеет низкую ионную проводимость порядка  $10^{-6}$  См/см, набухает и растворяется в воде [7]. Для увеличения его ионной проводимости, получения нерастворимой формы и уменьшения степени набухания в воде, ПВС модифицируют в водной среде различными сульфокислотами [8–10], фосфорной кислотой [11], четвертичными солями аммония [12], сульфированными полимерами в присутствии гетероциклических соединений [13] и сшивающими агентами (в основном глутаровым альдегидом [5] и дикарбоновыми кислотами, в том числе сульфированными [14], а также фурфуролом [15] и формальдегидом [16]). Так, значение ионной проводимости мембран на основе ПВС, сшитого сульфированными дикарбоновыми кислотами или глутаровым альдегидом, в том числе в присутствии сульфированного ароматического полимера, варьируется в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  См/см [8, 9, 13]. При этом значение степени набухания мембран в воде изменяется в широком диапазоне от 50 до 560% [13, 17].

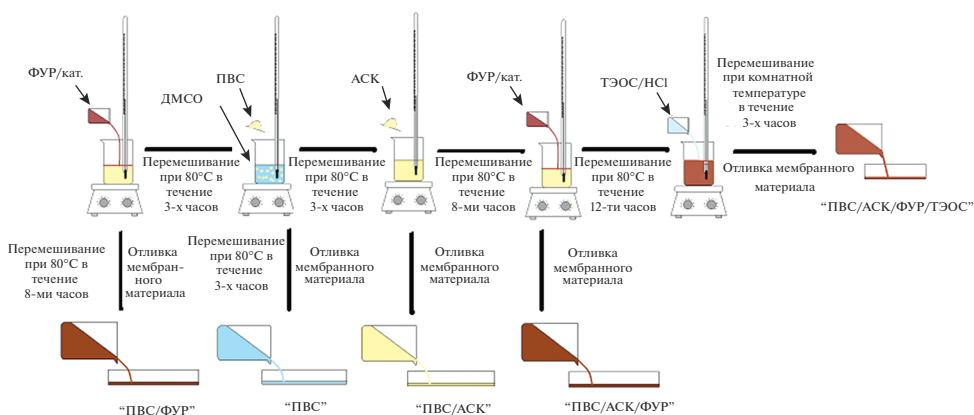
Помимо этого, с целью изменения структуры каналов иономера, отвечающих за транспортные свойства, а также для улучшения влагоудерживающей способности этих мембран, в матрицу полимера вводят разнообразные органические или неорганические допанты (хитозан [12], алкоксисиланы [18, 19], оксиды переходных и непереходных металлов [7, 10, 20]). К достоинствам таких композиционных материалов можно отнести увеличение их ионной проводимости, а также улучшение механических свойств, к недостаткам – эксплуатационный ресурс, температурная устойчивость, степень набухания в воде более 80%.

Из вышесказанного следует, что вопрос поиска ионно-модифицирующих компонентов, сшивающих агентов и различных допантов, обеспечивающих получение ионопроводящих композитных гибридных мембран с оптимальным сочетанием эксплуатационных характеристик по-прежнему остается открытым. В частности, анализ научной литературы показал отсутствие информации о разработке ионопроводящих мембран на основе сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, модифицированного аминокислотой (АСК) и, в том числе, тетраэтоксисилоном (ТЭОС) в органической среде – диметилсульфоксиде (ДМСО). Интересно отметить, что в работе [21] было определено, что для ПВС, ДМСО является более хорошим растворителем, чем этиленгликоль и вода. Тем не менее, полученные результаты в последующем не были использованы исследователями при разработке ионопроводящих мембран на основе ПВС.

В связи с этим, целью настоящей работы является разработка и исследование ионопроводящих мембран на основе сшитой фурфуролом полимерной системы – ПВС, модифицированного АСК с ТЭОС и без него в органической среде – диметилсульфоксиде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мембраны на основе немодифицированного “ПВС” растворяли 2 г ПВС в 20 мл ДМСО и перемешивали полученный 8%-й раствор ПВС в течение 3-х ч при 80°C. Мембраны на основе сшитого ПВС – “ПВС/ФУР”, получали согласно методике [15]. В приготовленный 8%-й раствор ПВС добавляли 5.8 мас. % фурфурола и 1 мас. % катализатора – п-толуолсульфоновой кислоты и перемешивали реакционную смесь в течение 12-ти ч при 80°C. Для получения мембраны состава “ПВС/АСК” в приготовленный 10%-й раствор ПВС добавляли 4 мас. % АСК и перемешивали его в течение 8 ч при 80°C. При добавлении в аналогичную реакционную смесь 5.8 мас. % фур-



**Рис. 1.** Схема синтеза мембран “ПВС”, “ПВС/АСК”, “ПВС/ФУР”, “ПВС/АСК/ФУР” и “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС”. Условные обозначения: ПВС – поливиниловый спирт, АСК – аминосульфоновая кислота, ФУР – фурфурол, ТЭОС – тетраэтоксисилан, ДМСО – диметилсульфоксид, кат. – катализатор.

фурола и 1 мас. % катализатора *p*-толуолсульфоновой кислоты, с последующим перемешиванием в течение 12 ч при 80°C, получали мембрану состава “ПВС/АСК/ФУР”. Гибридная органо-неорганическая мембрана “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС” была получена с применением золь-гель технологии. В аналогично приготовленную реакционную смесь, содержащую 7.8 мас. % ПВС, 4 мас. % АСК и 5.8 мас. % ФУР добавляли 0.6 мас. % ТЭОС и 2 капли 2 М водного раствора HCl, затем перемешивали в течение 3 ч при 20°C. Мембраны были отлиты из материала, полученного химическим синтезом в ДМСО, в чашках Петри (рис. 1). Формирование мембран происходило при комнатной температуре при постепенном улетучивании растворителя до достижения постоянной массы.

Для химического синтеза использовали следующие реактивы: поливиниловый спирт марки 16/1 высшего сорта, аминосульфоновая кислота “х. ч.”, фурфурол “х. ч.”, тетраэтоксисилан “ос. ч.”, диметилсульфоксид “х. ч.”. Массовая доля ацетатных групп в ПВС марки 16/1 составила 0.8–2%.

ИК-спектры регистрировали на Фурье спектрометре фирмы IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) в режиме однократного нарушенного полного внутреннего отражения. Морфологию поверхности полученных мембран определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ NVision 40-38-50. Измерение удельной электропроводности проводили в двухэлектродной ячейке, подключенной к импедансометру Z-1500 J “Electrochemical Instruments”, при комнатной температуре и при нагревании до 200°C.

Степень набухания мембран измеряли согласно методике [22]. Расчет степени набухания ( $\Delta S$ ) полученных мембран на основе ПВС и эталонной мембраны Нафион-115 проводили по формуле:

$$\Delta S = (m_2 - m_1) \times 100 / m_1,$$

где  $m_1$  – масса исходной мембраны, г;  $m_2$  – масса набухшей мембраны, г.

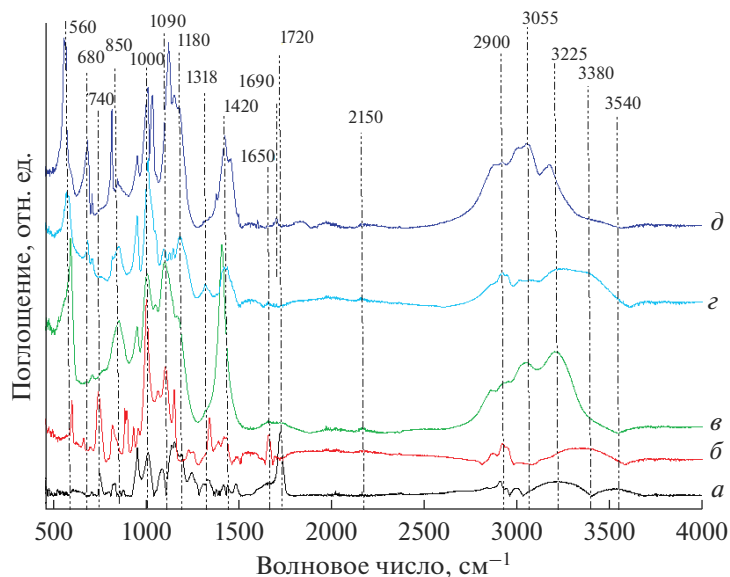


Рис. 2. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения мембран на основе ПВХ: “ПВХ” (а), “ПВХ/ФУР” (б), “ПВХ/АСК” (в), “ПВХ/АСК/ФУР” (г), “ПВХ/АСК/ФУР/ТЭОС” (д).

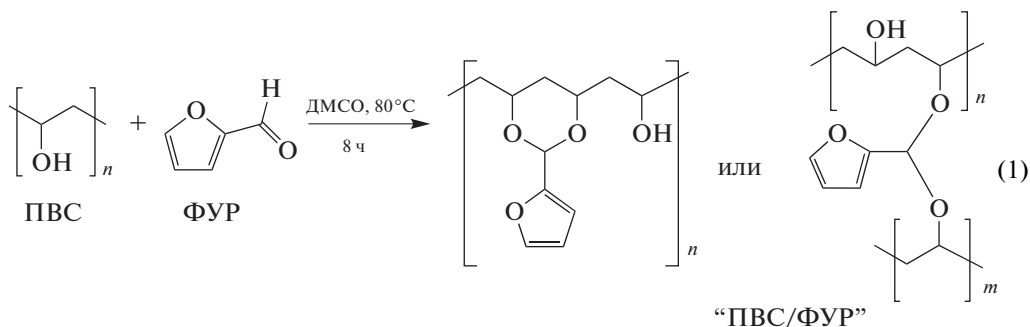
Степень набухания мембран измеряли при комнатной температуре, для этого предварительно взвешенные мембраны помещали в бюксы, содержащие дистиллированную воду, и периодически взвешивали (через 5, 10, 30, 60 мин, 1 и 10 сут) до достижения постоянного значения их степени набухания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 2, для мембраны на основе немодифицированного и несшитого ПВХ наблюдаются широкие полосы поглощения с максимумами 3540 и 3225  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями межмолекулярно и внутримолекулярно связанных гидроксильных групп соответственно [23]. За колебания в области 2500–2800  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентные колебания связей С–Н основной цепи полимера. Образование С=О группы определяется появлением интенсивной полосы поглощения в области 1720  $\text{см}^{-1}$ . Вероятно, при растворении ПВХ в ДМСО в течение 3-х ч при 80°C происходит межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие между ОН-группами цепей полимера и их частичное окисление с образованием карбонильных групп. Деформационные колебания – $\text{CH}_2$ – групп наблюдаются около 1465  $\text{см}^{-1}$  – ножничные колебания, в области 770–850  $\text{см}^{-1}$  – маятниковые. Верные и крутильные колебания в углеводородах, согласно [24], расположены в спектральной области 1150–1350  $\text{см}^{-1}$ . По-видимому, наблюдаемые на ИК-спектре полосы поглощения с максимумами при 914 и 848  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к одному из этих колебаний [25].

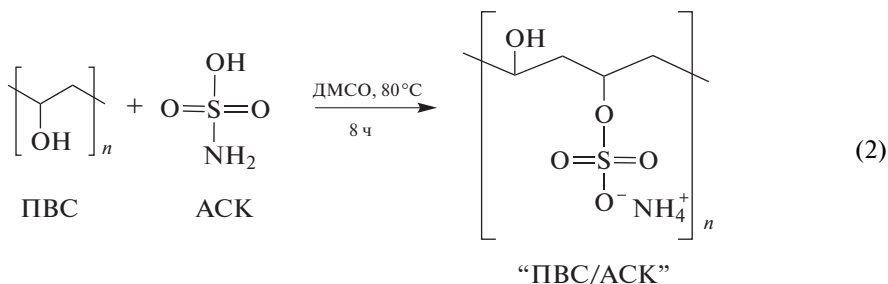
В ИК-спектре сшитого фурфуролом ПВХ – “ПВХ/ФУР” (рис. 2б), в отличие от несшитого ПВХ, валентные колебания связанных ОН-групп появляется в области 3350  $\text{см}^{-1}$ . Интересно отметить, что для “ПВХ/ФУР” не наблюдается полоса поглоще-

ния при  $1720\text{ см}^{-1}$ , но появляется полоса при  $1650\text{ см}^{-1}$ , что указывает на частичное взаимодействие (сшивку) ОН-групп ПВС с фурфуолом с образованием О–С–О связи, согласно (1):



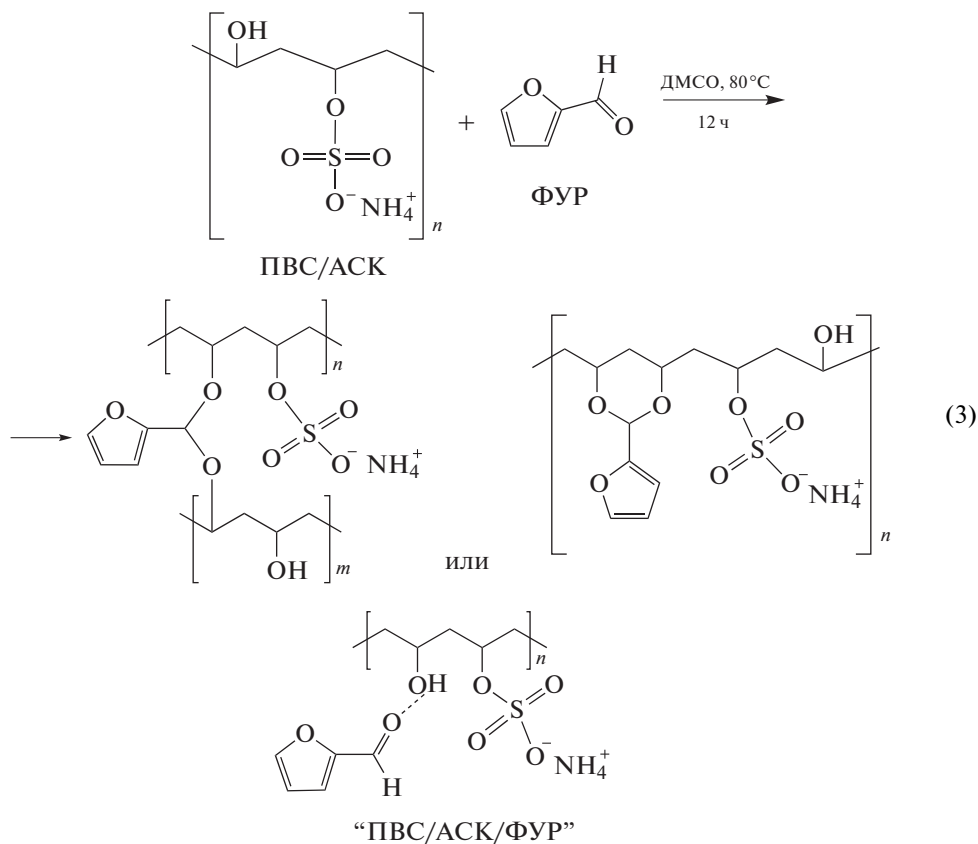
Помимо этого, наблюдаются характерные полосы поглощения ароматического кольца ФУР: в области  $3100$  и  $1510\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$ ; в области  $1350\text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}-\text{O}$  фуранового кольца; около  $1000\text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  фуранового кольца; около  $780\text{ см}^{-1}$  внеплоскостные деформационные  $\text{C}-\text{H}$  колебания фуранового кольца [26, 27].

Для мембраны “ПВС/АСК” (рис. 2в) характерно исчезновение полосы поглощения в области  $3530\text{ см}^{-1}$ , и появление широкой, структурированной полосы с максимумом  $3225\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на взаимодействие ОН-групп ПВС с аминсульфоновой кислотой. Вероятно, АСК взаимодействует с гидроксо-группами через сульфогруппу и в результате появляется характеристическое колебание связи  $\text{S}=\text{O}$  сульфонатной группы ( $\text{O}-\text{SO}_2$ ) в области  $980\text{--}1200$  и  $1400\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  [28, 29] и  $\text{C}_{\text{углеродный скелет}}-\text{O}-\text{SO}_2-$  в области  $1185\text{--}1165\text{ см}^{-1}$ . Полосы в области  $1550\text{--}1650$ ,  $2000\text{--}2500$ , и  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{NH}_3^+$  группы [29, 30]. Полосы в области  $1430\text{--}1390$  и  $3300\text{--}3030\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным и валентным колебаниям связи  $\text{N}-\text{H}$  иона  $\text{NH}_4^+$  [29]. Полоса  $590\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям  $\text{S}-\text{N}$  связи в АСК. Сильная полоса поглощения в области  $850\text{ см}^{-1}$  соответствует  $-\text{CH}_2-$  колебанию ПВС. Необходимо отметить, что в спектре мембраны “ПВС/АСК” тоже отсутствует полоса поглощения в области  $1720\text{ см}^{-1}$ . Вероятно, ее исчезновение подтверждает образование модифицированного аминсульфоновой кислотой ПВС (2):

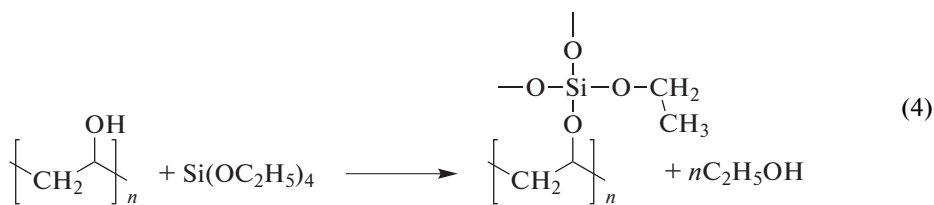


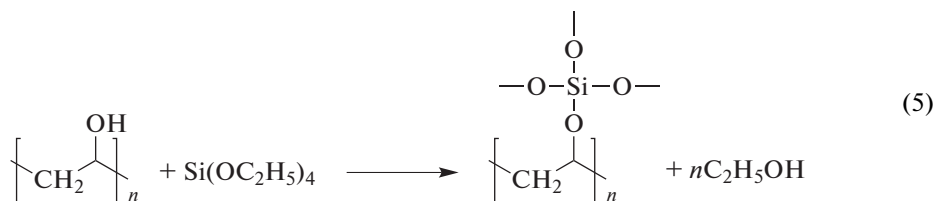
ИК-спектр мембраны “ПВС/АСК/ФУР” (рис. 2з) совпадает со спектрами мембран “ПВС”, “ПВС/ФУР” и “ПВС/АСК”. При этом видно, что полоса поглощения в обла-

сти  $1650\text{ см}^{-1}$  является недостаточно интенсивной по сравнению с аналогичной полосой поглощения мембраны “ПВС/ФУР”. Вероятно, это указывает на слабое взаимодействие сшивающего агента ФУР с ПВС. Можно предположить следующее взаимодействие между ПВС, модифицированным АСК и фурфуролом (3):



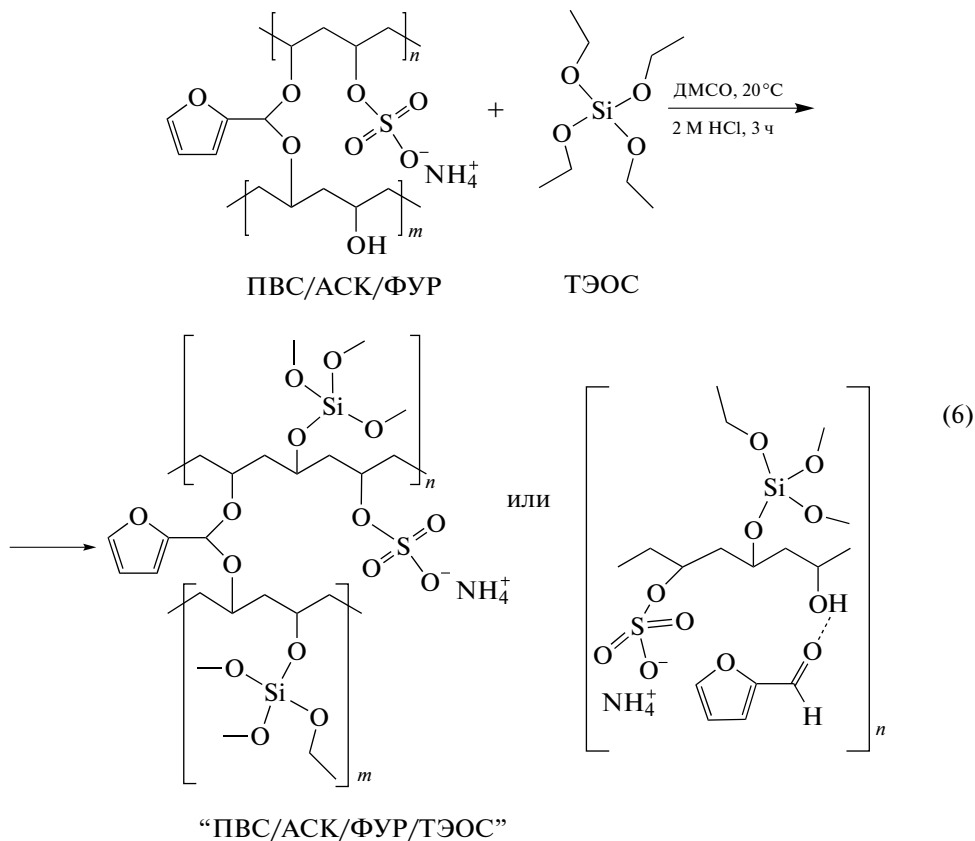
Как видно из рис. 2д, спектр мембраны “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС” имеет характерные полосы поглощения мембран на основе “ПВС”, “ПВС/ФУР” и “ПВС/АСК”. При этом появление пиков в областях  $1074\text{--}1050$ ,  $798\text{ см}^{-1}$  (характерные полосы асимметрического растяжения силоксановой связи  $\text{Si-O-Si}$ ) и в области  $1100\text{ см}^{-1}$  (колебание связи  $\text{Si-O-C}$ ) указывают на образование ковалентной связи между органическими и неорганическими компонентами гибридной мембраны [30]. По-видимому, в органической среде (ДМСО) молекулы ТЭОС взаимодействуют с ОН-группами ПВС с образованием частично полимеризованного ТЭОС (4) и полностью полимеризованного ТЭОС (5) [31]:

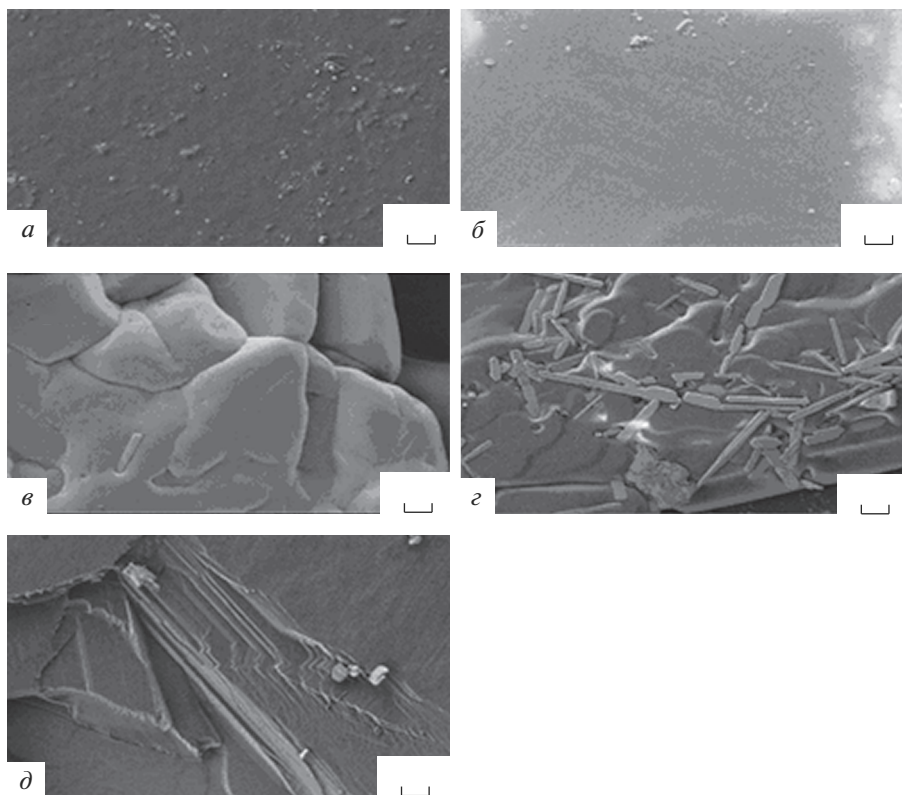




В результате образуется единая гибридная полимерная система – поливиниловый спирт–полисилоксан. Это предположение подтверждается отсутствием полосы поглощения валентного колебания ОН-групп ПВС в области  $3400 \text{ см}^{-1}$  в спектре гибридной мембраны. Пик, соответствующий группе Si–OR, сливается с пиком сульфонатной группы и наблюдается как широкий пик в области  $1150 \text{ см}^{-1}$  [32].

Необходимо отметить, что на ИК-спектре, как для гибридной мембраны, так и “ПВС/АСК/ФУР”, наблюдается незначительный по интенсивности пик в области  $1650 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на слабое взаимодействие сшивающего агента – ФУР с ПВС. Помимо этого, наблюдается появление пика низкой интенсивности в области  $1690 \text{ см}^{-1}$ , возможно, это колебание связи С=О группы фурфурола или частично окисленного ПВС, волновое число которой понижается в результате образования межмолекулярных водородных связей с ОН-группами ПВС, согласно (6):





**Рис. 3.** СЭМ-изображения ионопроводящих мембран: ПВС (а), ПВС/ФУР (б), ПВС/АСК (в), ПВС/ФУР/АСК (г), ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС (д), бар-линия – 2 мкм.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения полученных мембран. Как видно из рис. 3б, наиболее однородную, структурированную и гладкую поверхность имеет мембрана на основе сшитого фурфуролом ПВС – “ПВС/ФУР”, что косвенно указывает на образование сшитой полимерной системы. Среди полученных мембран на основе ПВС, ионопроводящими являются мембраны, содержащие в своем составе АСК (табл. 1). Мембрана “ПВС/АСК”, в состав которой не входит сшивающий агент – ФУР, имеет наиболее неоднородную и бугристую поверхность (рис. 3в). Как видно из рис. 3в–3д, равномерность поверхности ионопроводящих мембран увеличивается в ряду: “ПВС/АСК” < “ПВС/ФУР/АСК” < “ПВС/ФУР/АСК/ТЭОС”. Наличие неоднородной поверхности и агломератов в структуре мембран указывает на высокую степень набухания их в воде. Несшитый ПВС является растворимым в воде полимером, тогда как сшитый ПВС набухает в воде (табл. 1). Степень набухания ПВС определяет качество шивки – чем выше значение степени набухания, тем ниже механические свойства мембраны в воде.

Морфология поверхности полученных мембран на основе ПВС согласуется с данными ИК-спектроскопии и их степенью набухания в дистиллированной воде. Наиболее сшитой среди исследуемых мембран является мембрана “ПВС/ФУР” – ее степень набухания в воде составляет 15% (табл. 1). Тогда как, среди ионопроводящих мембран



**Таблица 1.** Удельная электропроводность мембран и степень набухания их в воде

| Наименование мембран | Диапазон температурной устойчивости, °С | Максимальное значение ионной проводимости увлажненных мембран, См/см при температуре °С | Степень набухания $\Delta S$ мембран, после 10-ти дневной выдержки в дистиллированной воде, % |
|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nafion- 115          | 20–80                                   | $1.41 \times 10^{-2}$ (60)                                                              | 10                                                                                            |
| “ПВС”                | 20–200 [7]                              | $10^{-6}$ [7]                                                                           | Растворилась                                                                                  |
| “ПВС/ФУР”            | 20–180                                  | $3.46 \times 10^{-5}$ (65)                                                              | 15                                                                                            |
| “ПВС/АСК”            | 20–60                                   | $1.35 \times 10^{-2}$ (40)                                                              | Растворилась                                                                                  |
| “ПВС/АСК/ФУР”        | 20–150                                  | $1.53 \times 10^{-2}$ (90)                                                              | 183.2                                                                                         |
| “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС”   | 20–160                                  | $2.35 \times 10^{-2}$ (95)                                                              | 128.6                                                                                         |

на основе ПВС наиболее сшитой мембраной (128.6%) является гибридная мембрана. Вероятно, сшивание цепей ПВС этой мембраны происходит не только с помощью ФУР, но и с помощью ТЭОС, что согласуется с ИК-спектром мембраны.

В настоящее время не удалось снизить степень набухания разработанных мембран, показатель набухания полученных мембран существенно выше, чем у эталонной мембраны Нафион-115 (табл. 1). Дальнейшее усовершенствование технологии синтеза, варьирование соотношения компонентов ионопроводящих мембран на основе сшитого ПВС позволит получить электролитические мембраны с заданными механическими свойствами и низкой степенью набухания в воде.

Вместе с тем, значение ионной проводимости и температурный диапазон устойчивости ионопроводящих мембран на основе сшитого ФУР ПВС превышают эти значения для эталонной мембраны Нафион-115 (табл. 1). Так, гибридная мембрана “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС” имеет лучшие значения удельной электропроводности, максимум ее ионной проводимости составил  $2.35 \times 10^{-2}$  См/см при температуре 95°С, что более чем в 1.5 раза выше значений ионной проводимости мембран на основе ПВС, немодифицированных ТЭОС, и эталонной мембраны Нафион-115. Из табл. 1 видно, что диапазон термической стабильности для гибридной мембраны является самым широким среди исследованных ионопроводящих мембран. Интересно отметить, что мембрана “ПВС/АСК”, в состав которой не входит ФУР, сохраняет термическую стабильность только до 60°С. Выше этой температуры происходит необратимая деструкция. Тогда как, мембраны на основе сшитого ПВС (“ПВС/АСК/ФУР” и “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС”) являются термически стабильными вплоть до 150°С. Наиболее близкими к разработанным ионопроводящим полимерным гибридным мембранам являются мембраны на основе ПВС, сшитые в результате взаимодействия ТЭОС с ОН-группами ПВС, и модифицированные 3-[[3-(триэтоксисиллил)-пропил]амино]пропан-1-сульфокислотой, синтезированные в водном растворе [30]. Такие мембраны обладают ионной проводимостью порядка  $4.85 \times 10^{-2}$  См/см (при 30°С). При этом авторы статьи не приводят значение степени набухания этих мембран после длительной 5–10 дневной выдержки в дистиллированной воде. Помимо этого, из материала статьи неясно как изменяется значение ионной проводимости при увеличении температуры до 200°С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были получены и исследованы мембраны на основе ПВС, сшитые фурфуролом, и в том числе при взаимодействии тетраэтоксислана с ПВС, модифицированные аминсульфоновой кислотой и немодифицированные. Выявлена корреляционная зависимость: состав–морфология поверхности–степень набухания в воде–удельная электропроводность полученных мембран. Установлено, что ионопроводящие мембраны на основе сшитого фурфуролом ПВС, допированного АСК, являются более термически стабильными, чем коммерческая мембрана Нафион-115. Введение ТЭОС в состав мембраны на основе сшитого ПВС и допированного АСК, – гибридная мембрана “ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС”, способствует значительному увеличению температурного максимума ее ионной проводимости и уменьшению степени набухания в дистиллированной воде. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что перспективными электролитическими мембранами являются органико-неорганические ионопроводящие мембраны на основе сшитого фурфуролом ПВС, модифицированного АСК и ТЭОС, полученные в органической среде – диметилсульфоксиде.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН в области фундаментальных научных исследований и частично по гранту “Стипендия президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2019–2021 годы” № СП-2094.2019.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоглазов В.Ю., Баранов И.Е., Шатковский А.С. Топливный элемент с твердополимерным электролитом: структура каталитического слоя // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10. № 1. С. 29–33.
2. Krawczyk J.M., Mazur A.M., Sasin T., Stoklosa A.W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends // Trans. Inst. Aviation. 2014. V. 4. № 237. P. 49–62.
3. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 16. № 1. С. 7–19.
4. Napoli L., Lavorante M.J., Franco J., Sanguinetti A., Fasoli H. Effects on Nafion117 membrane using different strong acids in various concentrations // J. New Materials for Electrochemical Systems. 2013. V. 16. № 3. P. 151–156.
5. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 20. № 12. С. 36–41.
6. Sachan V.K., Devi A., Katiyar R.S., Nagarale R.K., Bhattacharya P.K. Proton transport properties of sulphanic acid tethered poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)-PVA blend membranes // European Polymer J. 2014. V. 56. P. 45–58.
7. Moulay S. Review: Poly(vinyl alcohol). Functionalizations and applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. V. 54. P. 1289–1319.
8. Михайлова А.М. Колоколова Е.В. Никитина Л.В. Протонпроводящий полимерный композит. Патент РФ № 2009128844/04, заявка от 27.07.2009; опубликовано 27.09.2010.
9. Kanakasabai P., Vijay P., Deshpande A.P., Varughese S. Crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes for fuel cell applications–Surface energy characteristics and proton conductivity // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 946–955.
10. Pundir S.S., Kuldeep M., Rai D.K. Ion transport studies in nanocomposite polymer electrolyte membrane of PVA–[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][HSO<sub>4</sub>]-SiO<sub>2</sub> // J. Solid State Electrochemistry. 2018. V. 22. P. 1801–1815.
11. Мякин С.В., Сычев М.М., Васина Е.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Взаимосвязь между составом функциональных групп на поверхности гибридных силикофосфатных мембран и протонной проводимостью // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 124–126.

12. *Gopi K.H., Dhavale V.M., Bhat S.D.* Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells // *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. V. 2. Iss. 2. P. 194–202.
13. *Erkartala M., Aslanc A., Dadia S., Erkilica U., Yazaydind O., Ustaa H., Senb U.* Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. Iss. 26. P. 11321–11330.
14. *Chanthad C., Wootthikanokkhan J.* Effects of crosslinking time and amount of sulfophthalic Acid on properties of the sulfonated poly(vinyl alcohol) membrane // *J. Applied Polymer Science*. 2006. V. 101. P. 1931–1936.
15. *Gousse C., Gandini A.* Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 5. P. 667–671.
16. *Jimenez A.R., Gedeon C.P., Castro A.G.* Effect of the sulfonation on proton exchange membrane synthesized from polyvinyl alcohol for fuel cell // *International J. Applied Engineering Research*. 2018. V. 13. № 16. P. 12616–12619.
17. *Kamoun E.A., Youssef M.E., Abu-Saied M.A., Fahmy A., Khalil H.F., Abdelhai F.* Ion conducting nanocomposite membranes based on PVA-НАНАР for fuel cell application: II. Effect of modifier agent of PVA on membrane properties // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. P. 6627–6644.
18. *Шилова О.А., Цветкова И.Н.* Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты). Пат. 2505481 Российская Федерация, МПК C01B33/20, H01M4/94. № 2011118350/05; заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 11 с.
19. *Nagarale R.K., Shahi V.K., Rangarajan R.* Preparation of polyvinyl alcohol–silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol–gel method and their characterization // *Journal of Membrane Science*. 2005. V. 248. P. 37–44.
20. *Realpe J.A., Gomez C.A., Gedeon C., Acevedo M.M., Reyes M., Cortes S.M., Puello A., De Pombo M., Correa J., Ballester K.* Synthesis of a proton exchange membrane from polyvinyl alcohol (PVA) modified with  $V_2O_5$  for fuel cells // *Contemporary Engineering Sciences*. 2017. V. 10. № 32. P. 1561–1570.
21. *Tacx J.C.J.F., Schoffeleers H.M., Brands A.G.M., Teuwen L.* Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 947–957.
22. *Солнышкова В.К., Карузина И.А.* Химия полимеров и полимерных композиций: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей / Сост. Павлодар: Кереку, 2011. 71 с.
23. *Mansur H.S., Sadahira C.M., Souza A.N., Mansur A.A.P.* FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehydem // *Materials Science and Engineering*. 2008. V. 28. P. 539–548.
24. *Силверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. Мир, М. 1977. 590 с.
25. *Просанов И.Ю., Матвиенко А.А.* Исследование термического разложения ПВС методами ИК- и КР-спектроскопии // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 10. С. 2056–2059.
26. *Полужктова В.А., Шаповалов Н.А., Мухачева В.Д., Макущенко И.С.* Проблемы синтеза флороглюцинфурфуrolных олигомеров и их анализ по инфракрасным спектрам // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 1(часть 1). С. 122–129.
27. *Белякова Е.Г., Корякова О.В.* Исследование процессов отверждения углепластиков методом инфракрасной спектроскопии // *Вестник ЮУрГУ*. 2010. № 31. С. 4–9.
28. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР- и Фурье-ИК-спектры полимеров. Справочник. М: Физматлит. 2001. 656 с.
29. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012. 55 с.
30. *Bijay P., Tripathi, Vinod K., Shahi.* 3-[[3-(Triethoxysilyl)propyl]amino]propane-1- sulfonic acid-poly(vinyl alcohol) cross-linked zwitterionic polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications // *Applied Materials and Interfaces*. 2009. V. 1. №5. P. 1002–1012.
31. *Liu S., Zhang Z., Zhang H., Zhang Y., Wei S., Ren L., Wang C., He Y., Li F., Xiao F.-Sh.* Phase separation of organic/inorganic hybrids induced by calcination: A novel route for synthesizing mesoporous silica and carbon materials // *J. Colloid and Interface Science*. 2010. V. 345. P. 257–261.
32. *Stefanescu M., Stoia M., Stefanescu O., Davidescu C., Vlase G., Sfirloaga P.* Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/ethylene glycol/silica hybrids. Thermal analysis and FT-IR study // *Rev. Roum. Chim.* 2010. V. 55(1). P. 17–23.