

УДК 535.34

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. Д. И. Камалова<sup>1</sup>\*, Л. Р. Абдразакова<sup>1</sup>, С. Н. Наумова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

\*E-mail: dina.kamalova@kpfu.ru

Методом ИК-фурье-спектроскопии исследована локальная молекулярная динамика полимерной матрицы на основе поливинилбутираля (ПВБ) для твердого полиэлектролита. В рамках модели свободного объема показано влияние низкомолекулярных полиэтиленгликолей (ПЭГ) со средними массами 200, 400 и 600 г/моль на эффективные размеры элементов свободного объема и ионную проводимость полимерной матрицы топливного элемента.

DOI: 10.1134/S0367676519010307

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработки, направленные на использование твердополимерных топливных элементов, способствуют решению экологических проблем в энергетике и на транспорте [1]. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом характеризуются отсутствием жидкого агрессивного электролита, уменьшенными массовыми и габаритными характеристиками, высокой степенью надежности и экологической безопасности, устойчивостью ионной проводимости. Твердыми полимерными электролитами называют стеклообразные полимеры, в состав которых входят функциональные группы, способные к диссоциации в водной среде с образованием катионов и анионов [2]. Электропроводящие свойства полимеров можно менять при легировании их ионными структурами.

Направленное движение катионов и анионов внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость. Образование каналов для прохода ионов обусловлено изменением конфигурации полимерных цепей, которое, в свою очередь, вызвано локальной молекулярной динамикой. Локальная подвижность полимерных цепей приводит к тому, что система пор и каналов может легко изменяться, каналы могут исчезать и появляться снова. Механизм ионной проводимости представляет собой переход катионов через каналы, при этом узость каналов препятствует движению анионов вдоль цепи. Таким образом, полиэлектролит представляет собой селективную ионообменную мембрану, пропускающую только определенные ионы.

В качестве полимерной матрицы для ионообменной мембраны широко используется ПВБ [3–5]. Этот полимер обладает химической стабильностью, широким рабочим диапазоном температур и вместе с тем является недорогим материалом. Повышение проводимости полиэлектролита достигают, в частности, добавлением пластификатора, который уменьшает степень кристалличности матрицы и увеличивает подвижность полимерных цепей. Например, в [6, 7] показано, что добавление в качестве пластификатора низкомолекулярного ПЭГ повышает электрическую проводимость в несколько раз по сравнению с непластифицированным полимером.

Локальная подвижность полимерных цепей связана со свободным объемом стеклообразного полимера, который состоит из подвижных и неподвижных элементов свободного объема [8, 9]. Подвижные элементы формируются вследствие тепловой подвижности полимерной цепи и ее фрагментов, а неподвижные обусловлены неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы. В процессе движения подвижные полости соединяются и разъединяются с неподвижными. В зависимости от углов поворота фрагментов цепей происходит возникновение элементов свободного объема и их перемещение по всему объему полимера. Размеры подвижных полостей определяются преимущественно размерами вращающихся фрагментов полимерных цепей, поэтому “эффективным элементом свободного объема” мы называем объем полости, которая необходима для вращения подвижной группы [9].

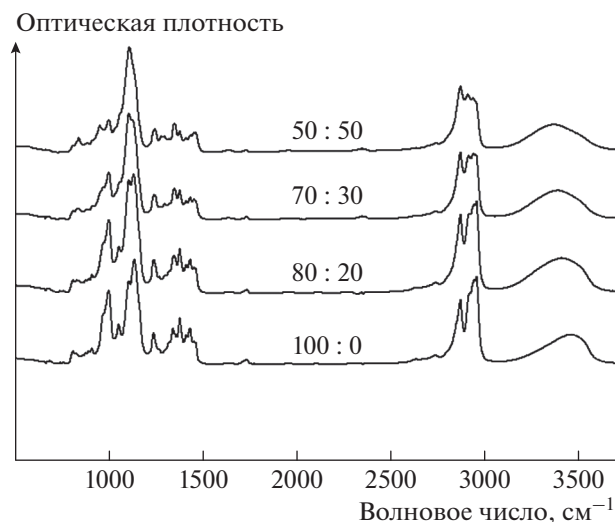


Рис. 1. ИК-фурье-спектры системы ПВБ/ПЭГ600 составов 100 : 0, 80 : 20, 70 : 30 и 50 : 50 при температуре 300 К.

Одной из важных характеристик молекулярной подвижности в полимерах являются вторичные релаксационные переходы, проявляющиеся ниже температуры стеклования. Они соответствуют “размораживанию” внутреннего вращения боковых групп и других фрагментов (релаксаторов) полимерной цепи. Применение метода конформационных зондов позволяет определить температуру релаксационных переходов и отнести их к определенным релаксаторам. Например, в ПВБ методом ИК-фурье-спектроскопии конформационных зондов обнаружены релаксационные переходы при температурах 180 и 235 К [10]. Они отнесены нами к локальной подвижности групп  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  с объемом, равным  $27 \text{ \AA}^3$  (первый релаксатор), и  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  с объемом, равным  $44 \text{ \AA}^3$  (второй релаксатор) соответственно. Объемы активации молекул зондов позволяют определить природу релаксационных переходов (типы релаксаторов).

Целью настоящей работы является исследование влияния молекулярной массы и процентного состава низкомолекулярных ПЭГ, используемых в качестве пластификатора для ПВБ, на локальную молекулярную динамику полимерной матрицы твердого полимерного электролита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали спектроскопический ИК-метод конформационно-неоднородных зондов для определения температур замораживания локальной подвижности макромолекул [8]. В качестве таких зондов применяли замещенные этана: 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) и 1,1,2,2-тетраб-

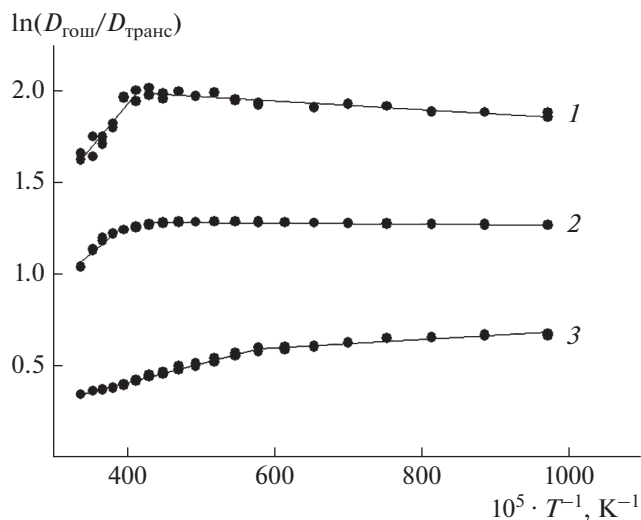
ромэтан (ТБЭ) с ван-дер-ваальсовыми объемами вращающихся фрагментов молекул  $V_p^\ddagger$ , равными 42 и  $57 \text{ \AA}^3$  соответственно. ИК-фурье-спектры регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале температур 300–100 К.

ПВБ (Butvar В-98, температура стеклования  $T_g = 330 \text{ К}$ ) и ПЭГ200, 400 и 600 ( $T_g = 190, 202$  и  $204 \text{ К}$  соответственно [11]) произведены фирмой Sigma-Aldrich. Смеси ПВБ/ПЭГ200, ПВБ/ПЭГ400, ПВБ/ПЭГ600 с процентным содержанием 80 : 20, 70 : 30 и 50 : 50 получали методом физического смешивания с использованием хлороформа в качестве растворителя. Толщина пленок составляла 0.03–0.07 мм.

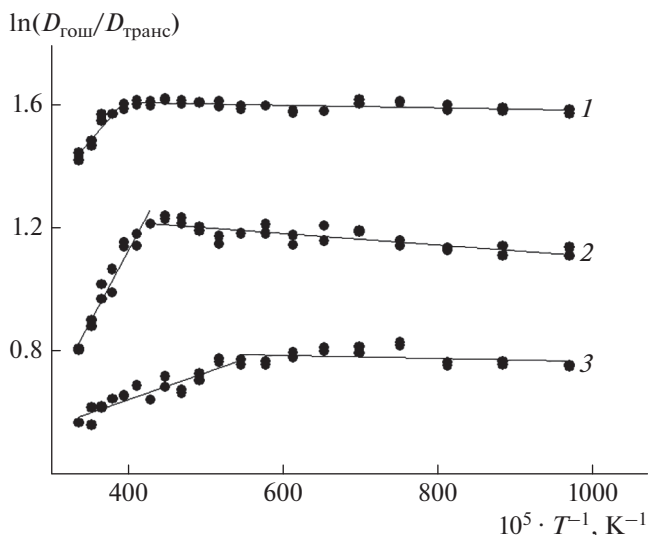
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-фурье-спектры системы ПВБ/ПЭГ600 составов 80 : 20, 70 : 30 и 50 : 50 при температуре 300 К, а также чистого ПВБ (100 : 0). Аналитические полосы поглощения используемых конформационных зондов  $616$  и  $638 \text{ см}^{-1}$  для ТБЭ,  $716$  и  $739 \text{ см}^{-1}$  для ТХЭ попадают в окна прозрачности исследуемых полимерных систем ПВБ/ПЭГ. И пластифицированный, и чистый ПВБ проявляют общие спектральные признаки, за исключением уменьшения интенсивности полос поглощения из-за уменьшения доли ПВБ при добавлении ПЭГ в качестве пластификатора. При уменьшении доли ПВБ наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения гидроксильной О-Н группы с  $3460 \text{ см}^{-1}$  (чистый ПВБ) до  $3330 \text{ см}^{-1}$  (ПВБ/ПЭГ600 состава 50 : 50).

Для исследования конформационного поведения молекул зондов были зарегистрированы ИК-фурье-спектры молекул зондов в полимерных системах ПВБ/ПЭГ200, ПВБ/ПЭГ400 и ПВБ/ПЭГ600 при разных температурах в диапазоне от 300 до 100 К. Графики зависимостей логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных ИК-полос поглощения от обратной температуры состоят из двух ветвей, пересекающихся при температуре  $T_f$ . На рис. 2 и 3 приведены типичные зависимости для систем: зонд ТХЭ в матрицах ПВБ/ПЭГ200, ПВБ/ПЭГ600 и ПВБ/ПЭГ400 составов 80 : 20 и 70 : 30. Ниже температуры  $T_f$  конформационные переходы молекул зондов прекращаются. В табл. 1 представлены температуры замораживания конформационной динамики зондов в исследуемых полимерных матрицах. Следует отметить, что доверительный интервал значений  $T_f$  отражает не только погрешность измерений, но и тот факт, что процесс замораживания конформационной подвижности, как любой релаксационный процесс, характеризуется некоторым температурным диапазоном. В таблице также приведены темпе-



**Рис. 2.** Зависимости  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  от  $T^{-1}$  для ТХЭ в матрицах: 1 – ПВБ/ПЭГ200, 2 – ПВБ/ПЭГ600, 3 – ПВБ/ПЭГ400 состава 80 : 20. Графики разнесены по оси ординат относительно друг друга.



**Рис. 3.** Зависимости  $\ln(D_{\text{транс}}/D_{\text{гош}})$  от  $T^{-1}$  для ТХЭ в матрицах: 1 – ПВБ/ПЭГ200, 2 – ПВБ/ПЭГ600, 3 – ПВБ/ПЭГ400 состава 70 : 30. Графики разнесены по оси ординат относительно друг друга.

ратуры стеклования полимерных матриц, рассчитанные по формуле Келли и Бюхе, предложенной для вычисления температуры стеклования пластифицированного полимера [12]:

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_1(1 - C)T_{g1} + \Delta\alpha_2CT_{g2}}{\Delta\alpha_1(1 - C) + \Delta\alpha_2C},$$

где  $\Delta\alpha_1$  и  $\Delta\alpha_2$  – изменение коэффициентов теплового расширения при переходе из стеклообразного в жидкое состояние для ПВБ и ПЭГ соответственно [13],  $T_{g1}$  и  $T_{g2}$  – температуры стеклования ПВБ и низкомолекулярных ПЭГ соответственно,  $C$  – концентрация (объемная доля) ПЭГ. При использовании этой формулы нами не учитывалось

пластифицирующее влияние зонда, поскольку, как показано в [14], при концентрациях зонда не более 3% его влияние на температуру стеклования и температуры вторичных релаксационных переходов полимерной матрицы мало и не превышает ошибки определения  $T_f$ . В [14] также было показано, что при больших концентрациях низкомолекулярной добавки (более 40%) система ведет себя как раствор полимера в низкомолекулярной жидкости. Это касается систем ПВБ/ПЭГ состава 50 : 50, для которых полученные температуры  $T_f$  и в случае зонда ТХЭ, и в случае зонда ТБЭ близки к значениям температуры стеклования, вычисленным по формуле Келли и Бюхе (табл. 1).

**Таблица 1.** Температуры замораживания  $T_f$  (К) конформационной подвижности молекул зондов в системах ПВБ/ПЭГ200, ПВБ/ПЭГ400, ПВБ/ПЭГ600

Система	Состав	$T_g^*$	ТХЭ	ТБЭ
ПВБ/ПЭГ200	80 : 20	287	245 ± 10	265 ± 10
ПВБ/ПЭГ400	80 : 20	292	170 ± 5	250 ± 10
ПВБ/ПЭГ600	80 : 20	295	250 ± 5	260 ± 10
ПВБ/ПЭГ200	70 : 30	270	245 ± 10	250 ± 7
ПВБ/ПЭГ400	70 : 30	277	180 ± 10	230 ± 10
ПВБ/ПЭГ600	70 : 30	279	230 ± 5	250 ± 10
ПВБ/ПЭГ200	50 : 50	240	238 ± 5	240 ± 7
ПВБ/ПЭГ400	50 : 50	250	245 ± 10	246 ± 7
ПВБ/ПЭГ600	50 : 50	253	250 ± 10	253 ± 3

\* Температура стеклования рассчитана по формуле Келли и Бюхе [12].

Для систем составов 70 : 30 и 80 : 20 температуры  $T_f$  ниже температур стеклования смесей и отражают вторичные релаксационные переходы полимерных матриц, состоящих из ПВБ и низкомолекулярных ПЭГ. Кроме того, значения температур замораживания  $T_f$  для зонда ТБЭ выше, чем для зонда ТХЭ с меньшим объемом вращающегося фрагмента молекулы. Это соответствует представлениям о том, что при достижении температуры  $T_f$  свободный объем в полимерной матрице вокруг молекулы зонда становится меньше размера вращающегося фрагмента зонда и конформационные превращения зонда прекращаются, так как вблизи молекулы зонда отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход [9]. Однако при этой температуре для зондов с меньшими размерами вращающегося фрагмента конформационные превращения происходят.

В [15] предложена модель Гирке для описания механизма ионной проводимости полиэлектролита нафион, согласно которой внутри объема полиэлектролита образуются сферические полости, соединенные между собой тонкими каналами типа “бутылочное горлышко”, имеющими внутренний диаметр около 10 Å. Таким образом, ионная проводимость нафиона связана с переходом катионов через каналы. Узость каналов препятствует движению анионов вдоль цепи, наделяя нафион свойствами селективной мембраны, пропускающей только определенные ионы. Если к изучаемой системе ПВБ/ПЭГ применить модель Гирке, то, по нашему мнению, подвижные элементы свободного объема играют роль “бутылочных горлышек”.

Применение метода конформационно-неоднородных зондов выявило неодинаковое поведение пластификатора ПЭГ400 по сравнению с пластификаторами ПЭГ200 и ПЭГ600 в полимерных матрицах ПВБ/ПЭГ составов 80 : 20 и 70 : 30 с точки зрения зависимости температуры замораживания конформационной подвижности молекул зондов от их объемов активации. Из таблицы видно, что значения температур  $T_f$  для ПВБ/ПЭГ400 заметно отличаются от  $T_f$  для других систем ПВБ/ПЭГ. Это означает, что эффективные размеры подвижных элементов свободного объема для системы ПВБ/ПЭГ400 оказались больше и “потребовали” более значительного понижения температуры для замораживания локальной подвижности молекул зондов и близких им по объему фрагментов полимерных цепей. Это значит, что и большее число катионов проходит через каналы, а это, в свою очередь, должно сопровождаться лучшей ионной проводимостью.

В [16] приводятся результаты исследования ионной проводимости модельного топливного элемента с твердым полимерным электролитом на основе ПВБ, пластифицированного низкомолекулярным ПЭГ. Было изучено влияние молекулярной массы ПЭГ на ионную проводимость электролита, содержащего соль  $\text{LiClO}_4$  в различных соотношениях  $[\text{O}] : [\text{Li}]$  и полиэтиленгликоли ПЭГ200, ПЭГ400 и ПЭГ600 как пластификаторы. Наиболее высокая ионная проводимость была достигнута, когда использовался ПЭГ400. Результаты, полученные нами методом конформационных зондов, по изучению влияния локальной подвижности полимерных матриц ПВБ с низкомолекулярным ПЭГ показали, что система ПВБ/ПЭГ400 характеризуется наибольшим эффективным размером элементов свободного объема и, как следствие, должна иметь более высокую проводимость ионов по сравнению с системами ПВБ/ПЭГ200 и ПВБ/ПЭГ600.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ИК-фурье-спектроскопии конформационных зондов определены температуры замораживания релаксационных переходов в полимерных системах ПВБ/ПЭГ200, ПВБ/ПЭГ400 и ПВБ/ПЭГ600 составов 80 : 20 и 70 : 30. Показано, что в системе ПВБ/ПЭГ400 составов 80 : 20 и 70 : 30 температуры замораживания релаксационных переходов значительно ниже соответствующих температур в системах ПВБ/ПЭГ200 и ПВБ/ПЭГ600, что означает увеличение размеров подвижных элементов свободного объема при использовании ПЭГ400 в качестве пластификатора для ПВБ. Предложено описание механизма транспорта ионов в матрице полиэлектролита через подвижные элементы свободного объема, которые служат каналами для прохождения носителей заряда. Чем больше эффективный размер подвижных элементов свободного объема, тем выше пропускная способность ионообменной селективной мембраны, определяющая ионную проводимость полиэлектролита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мембраны и мембранные технологии / Отв. редактор Ярославцев А.Б. М: Мир, 2013, 612 с.
2. *Иванчев С.С., Мякин С.В.* // Успехи химии. 2010. Т. 79(2). С. 117.
3. *Wen C.-Y., Chen Y.-C., Wang C.-M. et al.* // Ionics. 2018. V. 24. P. 1385.
4. *Wang W., Guan S., Li M., Zheng J., Xu C.* // Organics Electronics. 2018. V. 56. P. 268.
5. *Chen K.-F., Liu C.-H., Hsieh C.-K. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 939.

6. *Bhide A., Hariharan K.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 4253.
7. *Kuila T., Acharya H., Srivastava S.K. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 137. P. 217.
8. *Kamalova D.I., Remizov A.B.* // J. Mol. Structure. 2016. V. 1125. P. 800.
9. *Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х.* Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. М: Физматкнига, 2008, 160 с.
10. *Камалова Д.И., Шаймухаметова Э.Р., Салахов М.Х.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-матем. науки. 2013. Т. 155, кн. 1. С. 78.
11. *Oh H.J., Freeman B.D., McGrath, Lee C.H., Paul D.R.* // Polymer. 2014. V. 55. P. 235.
12. *Kelly F.N., Bueche F.J.* // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. P. 549.
13. *Van Krevelen D.W., Nijenhuis K.* Te. Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004 p.
14. *Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B., Zgadzai O.E.* // Polymer. 1996. V. 37. P. 3049.
15. *Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1981. V.19. P. 1687.
16. *Li Y., Wang J., Tang J. et al.* // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 305.