

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.060>

УДК 678.01: 678.664: 678.84

**М.А. Гуменна¹, Н.С. Клименко¹, О.В. Стрюцький¹,
Л.Л. Коваленко², В.В. Кравченко³,
О.В. Шевчук³, В.В. Шевченко¹**

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

³ Інститут фізико-органічної хімії і вуглекислоти ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Полімерні протоннообмінні середовища з іонними зв'язками в основному ланцюзі полімеру

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Шевченком

Запропоновано спосіб отримання першого представника полімерного протоннопровідного середовища з протонними іонними групами в основному ланцюзі полімеру взаємною нейтралізацією телехелевих реакційноздатних лінійних олігомерів з кінцевими групами основного і кислотного характеру. Як олігомер з основними властивостями використовували олігоетиленоксид, що містить на кінцях ланцюга фрагменти 1-(3-амінопропіл)імідазолу з двома типами основних центрів — аліфатичними вторинними амініними групами та імідазольними фрагментами. Як олігомер кислотного характеру використовували олігоетиленоксид з кінцевими сульфокислотними групами. Згідно з аналізом значень ΔpK_a при еквімолярному співвідношенні вихідних сполук, більш імовірним є протонування аліфатичних вторинних аміногруп у складі олігомеру основного типу з формуванням іонно-подовженого полімерного ланцюга. Показано, що синтезований полімер містить два типи кристалічних утворень з температурами плавлення 37,6 та 46,2 °C і переходить у рідкий стан у разі нагрівання до вищих значень. Протонна провідність полімеру в безводних умовах близька до провідності вказаного вихідного телехелевого сульфокислотного олігомеру в інтервалі температур 40–100 °C і сягає $2,3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 100 °C, однак досягається при значно меншому вмісті носіїв заряду протонів.

Ключові слова: іонмісні полімери, кислотно-основна нейтралізація, протоннообмінні середовища, протонна провідність.

Науковий інтерес до полімерів, що містять іонні групи, постійно зростає [1–5]. Унікальність властивостей таких полімерів визначила можливість їх використання в найрізноманітніших галузях [1–5]. Особливий інтерес вони становлять для створення електрохімічних пристроїв різного призначення, насамперед паливних комірок [1–4]. Синтез полімерних протоннообмінних середовищ з необхідними характеристиками є ключовим у створенні

Цитування: Гуменна М.А., Клименко Н.С., Стрюцький О.В., Коваленко Л.Л., Кравченко В.В., Шевчук О.В., Шевченко В.В. Полімерні протоннообмінні середовища з іонними зв'язками в основному ланцюзі полімеру. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 12. С. 60–66. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.060>

паливних комірок, здатних функціонувати в області 100–200 °С за відсутності вологи, і відкриває перспективи їх широкої комерціалізації [3–5]. У цьому аспекті найбільш перспективними вважаються протоннообмінні полімерні аналоги іонних рідин [3–5]. Як правило, протондонорна група в таких сполуках знаходиться в бічному ланцюзі полімеру. Їх синтез ґрунтується на реакціях полімеризації низькомолекулярних протонних іонних рідин [3–5]. Однак у разі переходу в полімерний стан протонна провідність падає порівняно з вихідними мономерами [4]. Однією з причин такого падіння є твердий агрегатний стан полімерних аналогів іонних рідин [4]. Останнім часом привертають увагу дослідження щодо пошуку шляхів збереження рідкого агрегатного стану таких сполук [6, 7].

Нами проводяться роботи зі створення протоннообмінних іонних середовищ з безводним механізмом провідності на основі іонвмісних олігомерів [8–11]. Запропоновано способи синтезу лінійних олігомерів з кінцевими групами як основного, так і кислотного характеру. Нейтралізація вказаних груп відповідно низькомолекулярними кислотами і основами дала змогу отримувати протоннообмінні олігомерні середовища, які зберігають відносно високу протонну провідність і рідкий агрегатний стан у широкому діапазоні температур [8–11]. Ця особливість відкриває можливість використання названих типів олігомерів у процесі взаємної нейтралізації телехелевих груп олігомерів для росту полімерного ланцюга з утворенням полімерних середовищ з протонвмісними іонними групами в основному ланцюзі полімеру. Крім зміни природи протонних іонних груп відкривається також і можливість формування певного типу протонпровідних каналів за рахунок зміни хімічної природи і довжини олігомерного блока.

У даній роботі описано синтез першого представника полімерного протонпровідного середовища з протонними іонними групами в основному ланцюзі виходячи з олігомерних складових, визначено особливості його структури, протонної провідності та деяких інших властивостей.

Експериментальна частина.

Синтез олігоетиленоксиду з кінцевими фрагментами 1-(3-амінопропіл)імідазолу (PEO-2Im). Синтез даної сполуки здійснювали згідно з методикою, описаною в [8]. Вміст азоту: обчислено – 3,64 %, знайдено – 3,42 %. Молекулярна маса: обчислено – 1538 г/моль, знайдено – 1637 г/моль.

Синтез олігоетиленоксиду з кінцевими сульфокислотними групами (PEO-2SO₃H). Синтез олігомеру здійснювали згідно з [9]. Вміст SO₃H груп: обчислено – 11,84 %, знайдено – 11,30 %. Молекулярна маса: обчислено – 1368 г/моль, знайдено – 1434 г/моль.

Синтез полімеру з протонними іонними групами в основному ланцюзі ([PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻). До розчину 2,77 г (0,00180 моль) PEO-2Im в 3мл етанолу додавали розчин 2,59 г (0,00180 моль) PEO-2SO₃H в 3 мл етанолу і витримували за кімнатної температури протягом 1 год. Розчинник видаляли за зниженого тиску, отриманий продукт, що є високов'язкою речовиною світло-коричневого кольору, промивали етилацетатом і висушували за температури 60 °С до сталої маси. Вихід: 4,99 г (93 %).

Методи дослідження. ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі TENSOR 37 FT-IR у спектральній області 600–4000 см⁻¹. Залежність втрати маси від температури, а також температуру початку термоокиснювальної деструкції, яка відповідає 10 % втрати маси ($T_{d10\%}$), визначали термогравіметричним аналізом з використанням приладу Q50 (TA Instruments,

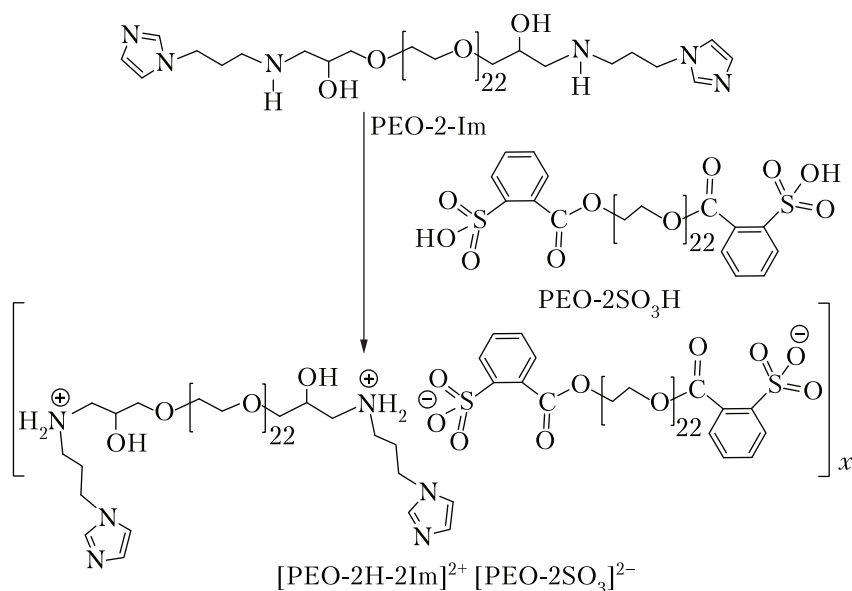


Рис. 1. Схема синтезу полімеру з протонними іонними групами в основному ланцюзі

США) у діапазоні від кімнатної температури до 700 °С. Залежність теплового потоку від температури встановлювали методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі Q2000 (TA Instruments, США) у температурному діапазоні від –90 до 120 °С. Вимірювання здійснювали в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв.

Протонну провідність (σ_{dc}) визначали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії в температурному інтервалі 40–100 °С з використанням приладів 1260 Frequency Response Analyzer та 1296 Dielectric Interface (Solartron), а також двоелектродної комірки з нержавіючої сталі. Частотний діапазон вимірювань становив 1–10⁷ Гц. Перед початком дослідження зразки висушували у вакуум-сушильній шафі за температури 80 °С при тиску 10⁻² мм.рт.ст. протягом 30 хв для видалення сорбованої з повітря вологи. Дослідження проводили в атмосфері сухого аргону.

Результати і їх обговорення. В основу розробленого способу отримання полімерних протоннообмінних середовищ з іонними зв'язками в основному ланцюзі полімеру покладено реакцію нейтралізації олігомеру з кінцевими азотистими основними центрами за допомогою олігомеру з кінцевими сульфокислотними групами. Як перший використовували олігоетиленоксид, що містить на кінцях ланцюга фрагменти 1-(3-амінопропіл)імідазолу (**PEO-2-Im**) [8], а як другий – олігоетиленоксид з кінцевими сульфокислотними групами (**PEO-2SO₃H**) [9] (рис. 1).

Вказані вихідні олігомери були синтезовані нами раніше на основі олігооксіетиленгліколю молекулярної маси 1000, вибір якого зумовлений здатністю олігоетиленоксидів за рахунок їх сегментальної рухливості виконувати роль провідного середовища для протонів [11, 12].

Олігомер PEO-2-Im містить два типи основних центрів – більш основні вторинні аміногрупи ($pK_a = 8,50$) і менш основні атоми азоту гетероциклів ($pK_a = 6,84$). Значення pK_a

сульфоокислотних груп в PEO-2-SO₃H дорівнює -0,74. Наведені значення pK_a у цих сполуках обчислювали за допомогою програми ACD/Laboratories [13].

Нейтралізацію PEO-2-Im олігомером PEO-2SO₃H здійснювали із розрахунку неповної нейтралізації, тобто при мольному співвідношенні 1 : 1 з утворенням полімеру **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻**, що містить протонні іонні групи в основному ланцюзі сполуки (див. рис. 1).

Стосовно місця нейтралізації основних центрів у складі PEO-2-Im відзначимо таке. Відомо, що величина ΔpK_a, яка є різницею між величинами pK_a основи і pK_a кислоти, відображає ступінь переносу протонів від кислоти до основи [14]. У даному випадку значення ΔpK_a становило 9,24 у разі протонування аліфатичної вторинної аміногрупи PEO-2-Im і 7,58 у разі протонування атома азоту гетероциклу. Згідно з [14], чим вище значення ΔpK_a, тим повніше здійснюється перенос протонів від кислоти до основи, а в системах з ΔpK_a > 8 він наближається до повного. Таким чином, під час синтезу **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻** більш імовірним є протонування вторинної аміногрупи з утворенням іонно-подовженого полімеру. Він є в'язкою смолоподібною речовиною світло-коричневого кольору, розчинною в диметилформаміді, диметилсульфоксиді, етанолі, хлороформі, воді.

ІЧ спектр **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻** характеризується наявністю смуг поглинання валентних коливань C—O—C зв'язків етерних фрагментів та S=O зв'язків сульфоокислотних груп (1053—1172 см⁻¹), C—C зв'язків імідазольного і бензольного ядер в області 1456—1643 см⁻¹, які перекриваються зі смугами деформаційних коливань C—H зв'язків CH₂ груп і NH зв'язків, валентних коливань C=O груп естерних фрагментів (1730 см⁻¹), валентних коливань C—H зв'язків CH₂ груп (2759—3004 см⁻¹), C—H зв'язків імідазольного (3111 см⁻¹) і бензольного (3064 см⁻¹) ядер, валентних коливань OH та NH груп (3165—3691 см⁻¹).

За даними диференційної сканувальної калориметрії, синтезований полімер містить кристалічну фазу, яка утворюється за рахунок олігооксетиленових ланцюгів (рис. 2). При цьому на кривій температурної залежності теплового потоку спостерігається два переходи, які відповідають плавленню кристалічної фази, що свідчить про наявність двох типів кристалічних утворень. Температури плавлення останніх близькі і становлять 37,6 та 46,2 °C для **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻**. Перехід, який відповідає склуванню аморфної фази, для **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻** не спостерігається. Для описаного нами раніше [8] іонмісного олігомеру **[PEO-2H-2Im]²⁺2[EtSO₃]⁻**, в якому основні центри PEO-2-Im частково (50 %) нейтралізовані низькомолекулярною етансульфоокислотою, також характерні два типи кристалічних утворень зі значеннями температури плавлення 15,3 і 31,3 °C. Крім того, вказаний олігомер містить аморфну фазу з температурою склування -44,3 °C.

Як свідчать дані термогравіметричного аналізу, значення температури початку термоокиснювальної деструкції, яке відповідає 10 % втрати маси, для сполуки **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻** становить 300 °C.

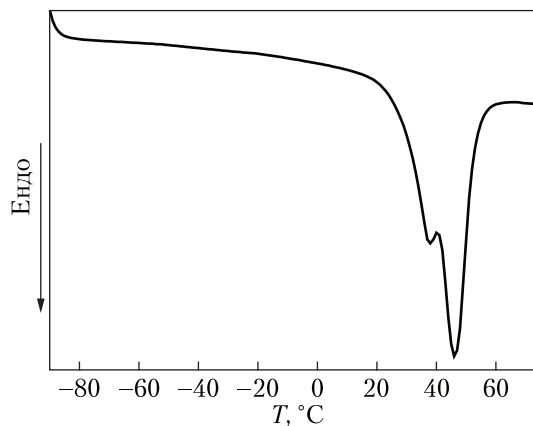


Рис. 2. Температурна залежність теплового потоку **[PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻**

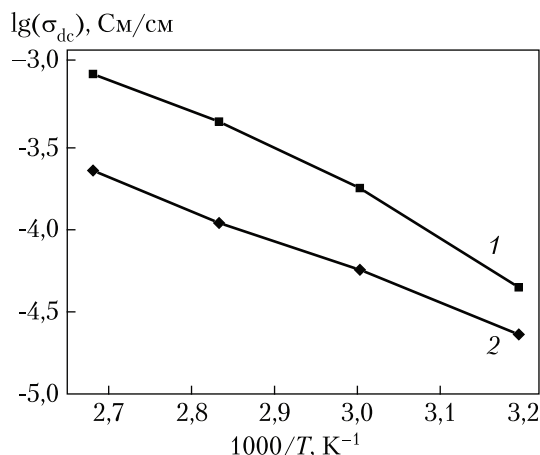


Рис. 3. Температурна залежність провідності PEO-2SO₃H (1) та [PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻ (2)

Згідно з результатами діелектричної релаксаційної спектроскопії (рис. 3), для [PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻ з підвищенням температури зростає провідність, що свідчить про іонний характер останньої [15].

Значення протонної провідності [PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻ у діапазоні температур 40–100 °С за відсутності вологи становлять від 2,3 · 10⁻⁵ до 2,3 · 10⁻⁴ См/см при вмісті протонів 0,65 мекв/г. Відзначимо, що для вихідного олігомеру PEO-2SO₃H протонна провідність знаходиться приблизно в тій же області (від 4,5 · 10⁻⁵ до 8,9 · 10⁻⁴ См/см) за вказаної температури. Однак вміст сульфокислотних груп в олігомері PEO-2SO₃H приблизно вдвічі вищий – 1,40 мекв/г.

Звідси випливає, що переведення останнього в

запропоновану полімерну форму дає можливість зберегти майже той же рівень протонної провідності, але при значно меншому вмісті носіїв заряду. Очевидно це пов'язано з формуванням більш ефективних протонпровідних каналів у [PEO-2H-2Im]²⁺[PEO-2SO₃]²⁻ і можливої участі в протонному переносі імідазольних фрагментів.

Таким чином, у даній роботі запропоновано спосіб отримання першого представника полімерного протонпровідного середовища з протонними іонними групами в основному ланцюзі полімеру взаємною нейтралізацією телехелевих лінійних олігоетиленоксидів з кінцевими групами основного (аліфатичні вторинні амінні групи та імідазольний фрагмент) і кислотного (сульфокислотні фрагменти) характеру. Синтезований полімер переходить у рідкий стан за температур понад 50 °С і характеризується хорошою термостабільністю. Протонна провідність його близька до провідності вихідного телехелевого сульфокислотного олігомеру в інтервалі температур 40–100 °С за відсутності вологи, однак досягається при значно меншому вмісті носіїв заряду протонів.

Роботу виконано в рамках проекту цільової програми наукових досліджень НАН України “Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення” (проект №20-20).

Автори висловлюють подяку співробітникам Центру колективного користування науковими приладами НАН України “Теплофізичні дослідження та аналіз” в ІХВС НАН України за проведення теплофізичних досліджень методами диференційної сканувальної калориметрії та термогравіметричного аналізу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s. *Electrochim. Acta*. 2015. **175**. P. 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>
2. Qian W., Texter J., Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2017. **46**. P. 1124-1159. <https://doi.org/10.1039/C6CS00620E>

3. Shevchenko V.V., Stryutskii A.V., Klimenko N.S. Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method. *Theor. Exp. Chem.* 2011. **47**. P. 67–91. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9187-9>
4. Díaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membrane Sci.* 2014. **469**. P. 379–396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>
5. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids. *Chem. Rev.* 2016. **116**. P. 6133–6183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>
6. Ricks-Laskoski H.L., Snow A.W. Synthesis and electric field actuation of an ionic liquid polymer. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 12402–12403. <https://doi.org/10.1021/ja064264i>
7. Ke Y., Zhang W., Suo X., Ren Q., Xing H., Yuan J. β -Cyclodextrin-derived room temperature macromolecular ionic liquids by PEGylated anions. *Macromol. Rapid Commun.* 2020. **41**, № 8. e1900576. <https://doi.org/10.1002/marc.201900576>
8. Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Stryutsky A.V., Klimenko N.S., Trachevskii V.V., Klepko V.V., Davidenko V.V. Reactive oligomeric protic cationic linear ionic liquids with different types of nitrogen centers. *Polym. Sci., Ser. B.* 2018. **60**, № 5. P. 598–611. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>
9. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer.* 2014. **55**, № 16. P. 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>
10. Shumskii V.F., Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Getmanchuk I.P., Stryutskii A.V., Klimenko N.S., Davidenko V.V., Ignatova T.D., Syrovets A.P., Vorontsova L.A. Specific features of the rheological behavior of a protic oligomeric ionic liquid of cationic type with basic sites of two types in the region of the solid–liquid transition. *Colloid J.* 2019. **81**. № 6. P. 804–816. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19050132>
11. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumennaya M.A., Fomenko A.A., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Bliznyuk V.N., Dorokhin A.V. Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. *Polym. Sci., Ser. B.* 2014. **56**, № 5. P. 583–592. <https://doi.org/10.1134/S156009041405011X>
12. Chopade S.A., So S., Hillmyer M.A., Lodge T.P. Anhydrous proton conducting polymer electrolyte membranes via polymerization-induced microphase separation. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2016. **8**, № 9. P. 6200–6210. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12366>
13. Kadar E.P., Wujcik C.E., Wolford D.P., Kavetskaia O. Rapid determination of the applicability of hydrophilic interaction chromatography utilizing ACD Labs Log D Suite: A bioanalytical application. *J. Chromatogr. B.* 2008. **863**, № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.11.036>
14. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.* 2008. **108**. № 1. P. 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
15. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 1995. **33**, № 12. P. 1737–1750. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331205>

Надійшло до редакції 12.11.2020

REFERENCES

1. Shaplov, A. S., Marcilla, R. & Mecerreyes, D. (2015). Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s. *Electrochim. Acta.*, 175, pp. 18-34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>
2. Qian, W., Texter, J. & Yan, F. (2017). Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 46, pp. 1124-1159. <https://doi.org/10.1039/C6CS00620E>
3. Shevchenko, V. V., Stryutskii, A. V. & Klimenko, N. S. (2011). Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method. *Theor. Exp. Chem.*, 47, No. 2, pp. 67-91. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9187-9>
4. Díaz, M., Ortiz, A. & Ortiz, I. (2014). Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membrane Sci.*, 469, pp. 379-396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>
5. Amarasekara, A. S. (2016). Acidic ionic liquids. *Chem. Rev.*, 116, pp. 6133-6183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>
6. Ricks-Laskoski, H. L. & Snow, A. W. (2006). Synthesis and electric field actuation of an ionic liquid polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, pp. 12402-12403. <https://doi.org/10.1021/ja064264i>

7. Ke, Y., Zhang, W., Suo, X., Ren, Q., Xing, H. & Yuan, J. (2020). β -Cyclodextrin-derived room temperature macromolecular ionic liquids by PEGylated anions. *Macromol. Rapid Commun.*, 41, No. 8, e1900576. <https://doi.org/10.1002/marc.201900576>
8. Shevchenko, V. V., Gumennaya, M. A., Stryutsky, A. V., Klimenko, N. S., Trachevskii, V. V., Klepko, V. V. & Davidenko, V. V. (2018). Reactive oligomeric protic cationic linear ionic liquids with different types of nitrogen centers. *Polym. Sci., Ser. B*, 60, No. 5, pp. 598-611. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>
9. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Klymenko, N. S., Gumenna, M. A., Fomenko, A. A., Bliznyuk, V. N., Trachevsky, V. V., Davydenko, V. V. & Tsukruk, V. V. (2014). Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*, 55, No. 16, pp. 3349-3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>
10. Shumskii, V. F., Shevchenko, V. V., Gumennaya, M. A., Getmanchuk, I. P., Stryutskii, A. V., Klimenko, N. S., Davidenko, V. V., Ignatova, T. D., Syrovets, A. P. & Vorontsova, L. A. (2019). Specific features of the rheological behavior of a protic oligomeric ionic liquid of cationic type with basic sites of two types in the region of the solid-liquid transition. *Colloid J.*, 81, No. 6, pp. 804-816. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19050132>
11. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Klymenko, N. S., Gumennaya, M. A., Fomenko, A. A., Trachevsky, V. V., Davydenko, V. V., Bliznyuk, V. N. & Dorokhin, A. V. (2014). Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. *Polym. Sci., Ser. B*, 56, No. 5, pp. 583-592. <https://doi.org/10.1134/S156009041405011X>
12. Chopade, S. A., So, S., Hillmyer, M. A. & Lodge, T. P. (2016). Anhydrous proton conducting polymer electrolyte membranes via polymerization-induced microphase separation. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 8, No. 9, pp. 6200-6210. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12366>
13. Kadar, E. P., Wujcik, C. E., Wolford, D. P. & Kavetskaia, O. (2008). Rapid determination of the applicability of hydrophilic interaction chromatography utilizing ACD Labs Log D Suite: A bioanalytical application. *J. Chromatogr. B*, 863, No. 1, pp. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.11.036>
14. Greaves, T. L. & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.*, 108, No. 1, pp. 206-237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
15. Kyritsis, A., Pissis, P. & Grammatikakis, J. (1995). Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 33, No. 12, pp. 1737-1750. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331205>

Received 12.11.2020

*M.A. Gumenna*¹, *N.S. Klimenko*¹, *A.V. Stryutsky*¹,
*L.L. Kovalenko*², *V.V. Kravchenko*³, *A.V. Shevchuk*³, *V.V. Shevchenko*¹

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

² V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

³ L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry

and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

POLYMERIC PROTON EXCHANGE MEDIA WITH IONIC BONDS IN THE MAIN CHAIN OF A POLYMER

This paper proposes a method of obtaining the first representative of a polymeric proton-conducting medium with protic ionic groups in the main chain of a polymer by the mutual neutralization of linear telechelic oligomers with end groups of the basic and acidic nature. Oligoethylene oxide containing 1-(3-aminopropyl) imidazole fragments with two types of basic centers (aliphatic secondary amine groups and imidazole fragments) at the ends of the chain was used as the oligomer with basic properties. Sulfonic acid-terminated oligoethylene oxide was used as the acid oligomer. Protonation of aliphatic secondary amino groups in the composition of the oligomer of the basic type with the formation of an ion-elongated polymer chain is more probable at the equimolar ratio of the starting compounds according to the analysis of ΔK_a values. It is shown that the synthesized polymer contains two types of crystalline formations with melting points of 37.6 °C and 46.2 °C and turns into a liquid state, when heated to higher temperature values. The proton conductivity of the polymer under anhydrous conditions is close to the conductivity of the initial sulfonic acid-terminated oligomer in the temperature interval of 40-100 °C and reaches $2.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 100 °C, despite a much lower content of proton charge carriers.

Keywords: ionic polymers, acid-base neutralization, proton exchange media, proton conductivity.