

УДК 544.6.018.47 – 036.5

Христина РИМША, Марія ЖИГАЙЛО, Оксана ДЕМЧИНА, Ірина ЄВЧУК

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ СУЛЬФОВМІСНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

Синтезовано органо-неорганічні сульфовмісні мембрани різного складу на основі акрилових мономерів (акрилонітрилу, акриламіді та сульфопропілакрилату) та золь-гель систем тетраетоксисилану (ТЕОС). Досліджено кінетику фотоініційованої полімеризації суміші акрилатів за відсутності та у присутності золь-гель системи, розраховано кінетичні параметри процесу. Оцінено вільну поверхневу енергію та її складові для полімерних та органо-неорганічних композитів у варіюванні співвідношення акрилових мономерів і вмісту золь-гель системи. Виміряна методом імпедансної спектроскопії питома протонна провідність синтезованих матеріалів є високою і становить $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см. Проведені дослідження можна використувати для розроблення протонопровідних мембран для паливних елементів.

Ключові слова: органо-неорганічний нанокompозит, сульфовмісна протонопровідна мембрана, золь-гель метод, фотоініційована полімеризація, вільна поверхнева енергія.

1. Вступ

У зв'язку з інтенсивним розвитком новітніх технологій у різних галузях промисловості та медицині виникає потреба в отриманні матеріалів з бажаним комплексом експлуатаційних властивостей. Синтез органо-неорганічних композитів – це актуальний напрям створення таких матеріалів, які демонструють появу нових специфічних властивостей, непритаманних окремо органічній чи неорганічній складовим, що відкриває широкі можливості застосування їх для різних цілей [1–2].

Сьогодні ефективним способом введення неорганічного компонента у склад органо-неорганічного композиту вважають золь-гель метод. Під час проведення золь-гель реакцій прекурсорів у середовищі полімерної матриці забезпечується стабілізація гелю та збереження його структури, завдяки чому формується унікальна морфологія нанокompозитного органо-неорганічного матеріалу. Крім того, золь-гель метод технологічно нескладний і задовольняє зростаючі екологічні вимоги.

Відомі способи проведення золь-гель синтезу у середовищі полімерної матриці та під час полімеризації *in situ*. Цей метод вважаємо гнучкішим, оскільки він дає змогу вводити модифікувальні речовини на стадії синтезу, а також дає широкі можливості регулювання швидкості та послідовності утворення компонентів композиту, що позначається на кінцевих властивостях отриманих матеріалів [3, 4].

Вибір неорганічної складової та полімерної матриці залежить від властивостей, яких треба досягнути для цільового застосування матеріалу. При використанні орґано-неорґанічних матеріалів як протонопровідних мембран у паливних елементах здебільшого до складу полімерної матриці входить сульфовмісний мономер, оскільки сульфокислотні групи є добрими протонодонорами. Тому найбільше розповсюдження отримали аліфатичні перфторовані протонопровідні полімерні матеріали типу Nafion. Межа їхньої експлуатації – 80 – 90°C. Оскільки економічність паливних елементів значно зростає у разі використання в області температур 130 – 200°C, що зумовлено прискоренням електродних реакцій, а також зменшенням ризику отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю у водневому паливі [5], то інтенсивно проводяться наукові дослідження із розроблення альтернативних протонопровідних полімерних мембран на основі економічно доступних полімерних матриць [6–8].

У [9] для приготування протонопровідної мембрани використали полі(2-акриламід-2-метилпропансульфонову кислоту) (ПАМПС) за такою методикою: АМПС перевели у форму йонної рідини нейтралізацією 1-метилімідазолем; 1-метилімідазол/2-акриламід-2-метилпропансульфонову кислоту ([MIm]/[АМПС]) змішується з гідрофобними мономерами, тому його кополімеризували зі стиролом, акрилонітрилом і дивінілбензолом. Синтезовані мембрани обробляли кислотою, зворотно переводячи їх у кислотну форму. Отже, матеріал мембрани поєднує гідрофільні та гідрофобні фрагменти: гідрофільні області (сульфогрупи) сприяють транспорту протонів, гідрофобні області забезпечують механічну міцність матеріалу.

Автори [10] розробили тонкі плівки на основі гібридних полісилан-акриламідних блок-кополімерів, які готували шляхом фотополімеризації мономерів акриламідного типу і фоторадикального макроініціатора полі(метилфенілсилану) та золь-гель системи ТЕОС. Спостерігали залежність властивостей матеріалу від вмісту акриламідних блоків у кополімері, де вплив цього чинника був суттєвіший, ніж вплив вмісту ТЕОС.

Отже, полімерна матриця у значній мірі визначає властивості орґано-неорґанічних композитів. Досягнути потрібних властивостей композиту можна, підбираючи відповідні компоненти полімерної матриці та варіюючи їхнє співвідношення.

У цій праці синтезовано зшиті орґано-неорґанічні мембрани на основі полімерних матриць, які містять акрилові мономерні (акрилонітрил, акриламід, сульфопропілакрилат) у різних співвідношеннях, та золь-гель системи тетраетоксисилану (ТЕОС). Досліджено вплив складу полімерної матриці на кінетику полімеризації систем, а також на властивості одержаних матеріалів.

2. Експериментальна частина

Всі використані для приготування мембран реагенти: акрилонітрил (АН), акриламід (ААм), калієва сіль 3-сульфопропілакрилату (СПАК), тетраетоксисилан (ТЕОС), *N,N'*-метиленбісакриламід (МБА), 2,2-діметокси-2-фенілацетофенон (ДМФА) були придбані у Sigma-Aldrich і використовувались без додаткового очищення.

Співвідношення мономерів у вихідних композиціях для полімеризації наведені у табл. 1 (вміст мономерів подано у % від загальної ваги мономерів). Крім того, до складу полімеризаційної суміші входить зшиваючий агент МБА у кількості 1,0 ваг. % і фотополімеризації ДМФА у кількості 2,0 ваг. %.

Таблиця 1

Вихідні композиції для синтезу полімерної матриці гібридних мембран

Table 1

Feed compositions for the synthesis of the hybrid membrane polymeric matrix

Зразок	СПАК (ваг. %)	ААм (ваг. %)	АН (ваг. %)
PS1	25	67	8
PS2	25	58	17
PS3	25	50	25
PS4	25	42	33
PS5	25	34	41
PS6	25	26	49
PS7	25	18	57

Для синтезу полімерної матриці до водного розчину водорозчинних компонентів (ААм, СПАК і МБА) поступово додавали АН, в якому був розчинений фотоініціатор, перемішуючи на магнітній мішалці (500 об/хв) протягом 35 хв. Золь-гель систему (ЗГС) готували окремо змішуванням компонентів: ТЕОС, етанолу, води та фосфорної кислоти у співвідношенні 1:4:2:1,8 моль. Суміш компонентів перемішували (500 об/мин) на водяній бані протягом 20 хв. Розчин прекурсора перед початком гелеутворення додавали до розчину мономерів у кількості 20 ваг. %. Далі всю суміш поміщали у скляну форму (50 мм × 20 мм × 0,15 мм) і покривали скляними пластинками для запобігання інгібування полімеризації киснем повітря. Композиції піддавались УФ опроміненню ртутно-кварцовою лампою ДРТ-400 потужністю 14 Вт/м². Товщина фотозатверджених мембран становила 100–150 мкм.

Кінетику фотоініційованої полімеризації досліджуваних систем вивчали методом лазерної інтерферометрії. Зміну інтенсивності інтерференційної картини під час контракції композиції, яка полімеризується, реєстрували послідовно в часі фотоприймачем і записували на діаграмній стрічці потенціометра у вигляді інтерферограми. Відносний інтегральний ступінь перетворення або конверсію Р обчислювали як відношення контракції шару в певний момент часу до гранично досяжної

$$P = H_t / H_0, \quad (1)$$

де H_t – контракція шару в момент часу t ; H_0 – гранично досяжна контракція, визначена за кількістю піків на інтерферограмі. Похибка вимірювань перебувала в межах $\pm 2\%$.

Оцінку повноти отверднення проводили на підставі результатів екстракції одержаних плівок значним надлишком ацетону і води. Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета протягом 12 год. Гель-фракцію визначали за формулою

$$\Gamma = (m_{\text{plex}}/m_{\text{pl}}) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де m_{plex} – маса плівки після екстракції; m_{pl} – маса наважки плівки.

Початок гелеутворення в системі визначали за зміною в'язкості на ротаційному віскозиметрі RHEOTEST (VEB MLW, НДР). Досліджуваний матеріал поміщали в

кільцевий зазор між двома коаксіальними циліндрами. Зовнішній нерухомий циліндр поміщали для підтримання постійної температури в термостатовану баню, яка підключена до рідинного циркуляційного термостата. Для досліджуваних зольгель систем знімали залежність між напругою зсуву τ і швидкістю зсуву D_r . Збільшення швидкості зсуву досягалось збільшенням швидкості обертання вимірювального циліндра чи конуса шляхом переключення редуктора.

Динамічну в'язкість визначали за співвідношенням

$$\eta = \tau / D_r, \quad (3)$$

де η – динамічна в'язкість (Па·с); τ – напруга зсуву (Па); D_r – швидкість зсуву (с⁻¹).

Похибка віскозиметричних вимірювань становила $\pm 2\%$.

Для визначення вільної поверхневої енергії та її складових для полімерних і полімер-кремнеземних мембран за методикою [11] проводили виміри крайового кута змочування поверхні двома рідинами – гліцерином і дийодметаном. Зразки термостатували за температури 293 К протягом 15 хв для усталення рівноваги, після чого заміряли розміри п'яти крапель і визначали усереднений кут змочування (похибка вимірювання $\pm 0,5$ град).

Оцінку складових поверхневої енергії полімерних та органо-неорганічних плівок проводили за рівнянням Оуенса-Вендта

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(\lambda_s^d)^{0,5} \cdot (\lambda_l^d)^{0,5}}{\lambda_l} + \frac{(\lambda_s^h)^{0,5} \cdot (\lambda_l^h)^{0,5}}{\lambda_l} \right], \quad (4)$$

де λ – поверхневий натяг, мН/м; нижні індекси належать до поверхневих натягів твердого тіла (*s*) та рідини (*l*); верхні індекси *d*, *h* позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування, відповідно; θ – крайовий кут змочування.

Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Значення поверхневої енергії та її складових для використаних рідин

Table 2

The values of the surface energy and its components for the used liquids

Рідина	λ_l^d , мН/м	λ_l^h , мН/м	λ_l , мН/м
Дийодметан	49,5	1,3	50,8
Гліцерин	30	34	64

Підставляючи значення вимірюваних кутів змочування поверхні мембрани двома рідинами у рівняння (4) і розв'язуючи систему двох рівнянь, одержуємо значення дисперсійної та водневої складових поверхневої енергії і сумарну поверхневу енергію.

За формулою Касье-Бакстера

$$\cos \theta = x \cos \theta_1 + (1-x) \cos \theta_2, \quad (5)$$

де x та $(1-x)$ – частки поверхні, яка зайнята ділянками типу 1 і 2; θ_1 , θ_2 – крайові кути рідини на однорідних поверхнях 1 та 2; θ – крайовий кут поверхні, що досліджується, визначено частки поверхні, зайняті неорганічною й органічною

фазами. Значення крайового кута змочування поверхні кремнезему гліцерином і дийодметаном взято з [12].

Протонну провідність полімерних та органо-неорганічних плівок визначали методом імпедансної спектроскопії на імпедансному спектрометрі AUTOLAB (EcoChem, Нідерланди) з програмним забезпеченням FRA. Для досліджуваних плівок знімали криві Найквіста в інтервалі частот $10 - 10^5$ Гц. За величину протонної провідності приймали значення $1/R_F$, де R_F – відсічка на осі дійсного опору [13]. Питому протонну провідність обчислювали за формулою

$$\sigma = l / RS, \quad (6)$$

де R – опір зразка, Ом; l – товщина зразка, см; S – площа електродів, см^2 .

3. Результати й обговорення

Гібридний органо-неорганічний композит зшитої структури одержують на підставі радикальної фотоініційованої кополімеризації полімеризаційної композиції (містить суміш акрилових мономерів, фотоініціатор радикальної полімеризації ДМФА, зшивник N,N' -метиленбісакриламід), до якої додається золь-гель система перед початком гелеутворення. Час, коли золь-гель система досягає порогу перколяції, визначають, відстежуючи динаміку в'язкості золь-гель системи ТЕОС – етанол – вода – фосфорна кислота (рис. 1). Фосфорна кислота слугує каталізатором золь-гель перетворення.

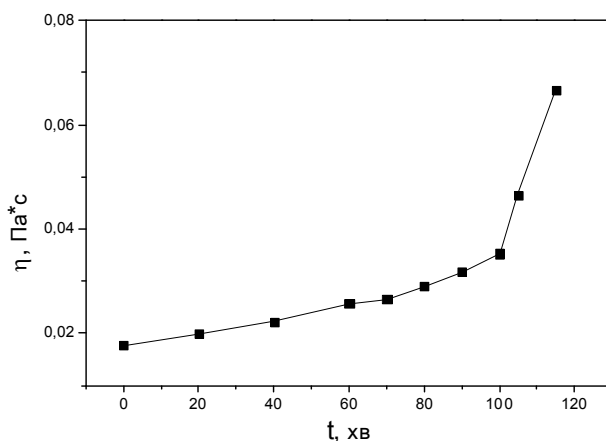


Рис. 1. Зміна в'язкості ЗГС в часі за 25°C.

Fig. 1. The change in viscosity of SGS in time at 25°C.

При УФ опроміненні цієї полімеризаційної суміші золь-гель перетворення (гідроліз тетраетоксисилану з наступною конденсацією силанольних груп) відбувається *in situ* одночасно з процесом полімеризації мономерів, забезпечуючи формування спільної органо-неорганічної структури композиту, в якій органічна та неорганічна складові поєднані на нанорівні. Автори [14] стверджують, що водневі зв'язки і фізичне “захоплення” мономерів силікатною матрицею є достатніми чинниками для утворення гомогенних полімерних гібридів. Одержані нами плівки були прозорими, що підтверджує їхню однорідність.

Щоб з'ясувати вплив співвідношення компонентів полімерної матриці (акрилонітрил/акриламід) на кінетику фотоініційованої полімеризації, зняли інтерферограми та побудували інтегральні й диференційні кінетичні криві (рис. 2).

Кінетичні криві полімеризації у всіх випадках мають характерний S-подібний вигляд. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу у полімерній матриці від 8,2 ваг.% до 57,2 ваг.% максимальна швидкість полімеризації знижується у 4 рази, а конверсія системи за максимальної швидкості і час досягнення максимальної швидкості зростають у $\sim 3,5$ і ~ 7 разів, відповідно (табл. 3). Ці дані свідчать про дуже суттєвий вплив співвідношення компонентів у полімерній матриці на кінетику полімеризаційного процесу у цих системах.

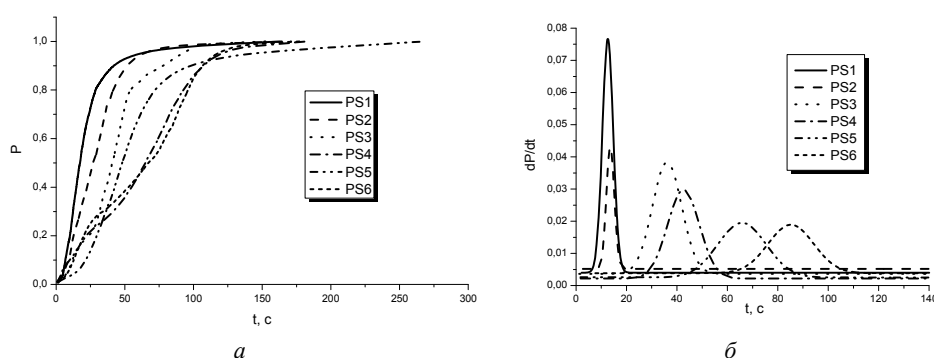


Рис. 2. Інтегральні (а) та диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації.

Fig. 2. Integral (a) and differential (b) kinetic curves of the photoinitiated polymerization.

Таблиця 3

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації систем різного складу

Table 3

Kinetic parameters of the process of photoinitiated polymerization of the different systems

Номер з/п	Зразок	Час досягнення w_{\max} , τ_{\max} , с	Конверсія при w_{\max} , P	Макс.швидкість зміни конверсії, w_{\max} , c^{-1}
1	PS1	12,6	0,190	0,077
2	PS2	13,6	0,225	0,043
3	PS3	36,1	0,398	0,038
4	PS4	42,5	0,409	0,030
5	PS5	65,7	0,508	0,020
6	PS6	85,3	0,660	0,019

Кінетичні криві фотоініційованої полімеризації для чотирьох систем з проведенням золь-гель процесу *in situ* зображено на рис. 3.

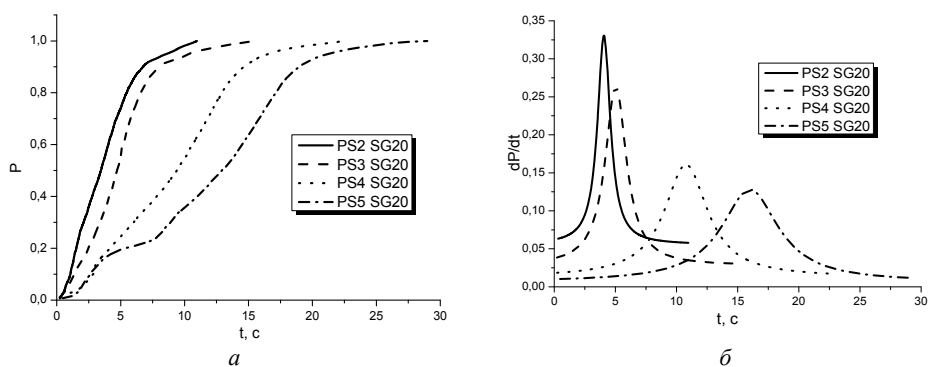


Рис. 3. Інтегральні (а) та диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації.

Fig. 3. Integral (a) and differential (b) curves of the photoinitiated polymerization.

Таблиця 4

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації систем різного складу із ЗГС

Table 4

Kinetic parameters of the photoinitiated polymerization of the different systems with SGS

Номер з/п	Зразок	Час досягнення w_{\max} , τ_{\max} , с	Конверсія при w_{\max} , Р	Макс. швидкість зміни конверсії, w_{\max} , c^{-1}
1	PS2 SG 20	4,1	0,609	0,331
2	PS3 SG 20	5,0	0,568	0,264
3	PS4 SG 20	10,8	0,610	0,161
4	PS5 SG 20	16,0	0,710	0,128

Як видно з наведених результатів, додавання ЗГС має суттєвий вплив на кінетичні параметри процесу полімеризації: час досягнення максимальної швидкості значно зменшується (наприклад, для системи PS5 SG 20 τ_{\max} становить 16 с, тоді як для системи PS5 з аналогічним складом суміші мономерів, але без ЗГС, τ_{\max} – 65,7 с; дуже суттєво (на порядок) зростає і максимальна швидкість полімеризації, конверсія за максимальної швидкості також збільшується. Тенденції зміни кінетичних параметрів зі зміною складу суміші мономерів зберігаються.

Визначений вміст гель-фракції синтезованих плівок становив 98,92 – 98,98% (табл. 5), що свідчить про проходження полімеризації акрилатів за цих умов до дуже високих ступенів конверсії, тобто практично вся кількість мономерів витрачається на утворення кополімеру зшитої структури, нерозчинної в органічних розчинниках.

Склад синтезованих мембран впливає на їхню вільну поверхневу енергію. У табл. 6 наведено залежності контактного кута змочування поверхні мембран різного складу двома розчинниками – дийодметаном і гліцерином. Як бачимо, плівки достатньо гідрофільні.

Таблиця 5

Вміст гель-фракції у гібридних мембранах

Table 5

Gel-fraction content in hybrid membranes

Зразок	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6
Гель-фракція (ваг. %)	99,02	99,38	98,92	99,54	98,98	99,62

Таблиця 6

Значення контактних кутів змочування та величин вільної поверхневої енергії для полімерних мембран різного складу

Table 6

The values of contact angles and free surface energy for the polymeric membranes of the different composition

Номер з/п	Зразок	θ CH ₂ I ₂ , град	θ C ₃ H ₈ O ₃ , град	λ_s^d , мН/м	λ_s^h , мН/м	λ_{ss} , мН/м
1	PS1	37,9	34,9	32,40	18,91	51,31
2	PS2	39,6	36,0	31,87	18,42	50,30
3	PS3	40,7	37,3	31,74	17,97	49,71
4	PS4	41,0	37,4	31,63	17,80	49,43
5	PS5	41,4	37,5	31,66	17,55	49,21
6	PS6	42,3	38,8	31,13	17,48	48,61

Відомо, що вільна поверхнева енергія твердого тіла пропорційна поверхневому натягу рідин, які змочують цю поверхню. Оуенс і Вендт розглядали поверхневий натяг з погляду полярної та дисперсійної складових. Вони представили, що енергія поверхні твердого тіла охоплює дві складові: дисперсійну та полярну (водневу). Дисперсійна складова враховує сили Ван-дер-Ваальса та інші неспецифічні взаємодії, полярна складова – сильні взаємодії і водневі зв'язки. На підставі цих уявлень вивели рівняння, яке допомагає оцінити сумарну вільну поверхневу енергію синтезованих мембран та її складові – дисперсійну та водневу.

Як і варто було очікувати, вимірювання контактних кутів змочування поверхні синтезованих мембран засвідчило зміну гідрофобно-гідрофільного балансу у полімері зі зміною складу мономерів. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу та зменшенням вмісту акриламід у мембрани виявляють більш гідрофобні властивості: воднева складова поверхневої енергії зменшується (від 18,91 мН/м для зразка PS1 до 17,48 мН/м для зразка PS6, тобто, на 1,43 мН/м), у дещо меншій мірі зростає дисперсійна складова (від 32,40 мН/м для зразка PS1 до 31,13 мН/м для зразка PS6 – на 1,27 мН/м). Сумарна вільна поверхнева енергія мембран зменшується, відповідно, на 2,70 мН/м (від 51,31 мН/м для зразка PS1 до 48,61 мН/м для зразка PS6).

Вплив співвідношення компонентів матриці на поверхневу енергію мембран зберігається і за присутності неорганічного компонента, про що свідчать результати вимірювань і розрахунків, наведені у табл. 7.

У цьому випадку спостерігаємо аналогічну картину – збільшення вмісту АН і зменшення вмісту АМ, який надає матеріалу гідрофільних властивостей [8], поступово приводить до гідрофобізації поверхні плівок – вільна поверхнева енергія матеріалу зменшується від 53,76 мН/м для зразка PS1SG20 до 51,10 мН/м для зразка PS7SG20. Очевидно, акриламідні групи орієнтуються до поверхні матеріалу. Незначне зменшення гідрофільності гібридних тонких плівок також може свідчити про неповний гідроліз тетраетоксисилану за таких умов.

Таблиця 7

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для органічно-неорганічних мембран з полімерною матрицею різного складу

Table 7

The values of contact angles and free surface energy for the organic-inorganic membranes with the polymeric matrix of the different composition

Номер з/п	Зразок	θ C ₃ H ₈ O ₃ , град	θ CH ₂ J ₂ , град	λ_s^d , мН/м	λ_s^h , мН/м	λ_s , мН/м
1	PS1SG20	36,2	36,1	30,53	23,23	53,76
2	PS2SG20	36,7	36,9	30,30	22,95	53,25
3	PS3SG20	37,0	37,3	30,12	22,80	52,92
4	PS4SG20	37,6	37,0	29,83	22,64	52,47
5	PS5SG20	38,1	38,1	29,69	22,49	52,18
6	PS6SG20	38,8	38,6	29,29	22,21	51,50
7	PS7SG20	39,4	39,3	29,15	21,95	51,10

Цікаво було простежити вплив вмісту неорганічного компонента на зміну гідрофільно-гідрофобного балансу синтезованих гібридних композитів (табл. 8).

Результати, які подано в табл. 8, свідчать про збільшення величини кута змочування поверхні плівок гліцерином і зменшення диметилїодидом у разі зростання вмісту доданої в полімеризаційну суміш золь-гель системи. Також збільшується вільна поверхнева енергія й воднева складова, тоді як дисперсійна складова дещо зменшується. Це можна пояснити утворенням щільнішої структури у разі утворення кремнекисневого ланцюга внаслідок золь-гель процесу – ймовірно утворення водневих зв'язків між акриламідними, акрилатними та силанольними групами, утвореними внаслідок золь-гель процесу ТЕОС, що збігається з твердженням авторів [12]. У цій праці кути змочування поверхні гібридних мембран на основі акрилових мономерів і золь-гель системи на основі ТЕОС значно зростають із збільшенням вмісту ТЕОС, що автори пояснюють більшою гідрофільністю акриламідних блоків порівняно з кремнеземом.

За рівнянням Касье-Бакстера оцінено частки поверхні, зайняті неорганічною й органічною фазами. Ці оцінки зображено на рис. 4. Вони підтверджують, що синтез мембран відбувся успішно, оскільки співвідношення органічного та неорганічного компонентів у композитах відповідають початковим складам полімеризаційної суміші.

Таблиця 8

Значення контактних кутів змочування та вільної поверхневої енергії для органо-неорганічних мембран з різним вмістом неорганічного компонента

Table 8

The values of contact angles and free surface energy for the organic-inorganic membranes with the different content of the inorganic component

Номер з/п	Зразок	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$, град	$\theta_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}$, град	λ_s^d , мН/м	λ_s^h , мН/м	λ_s , мН/м
1	PS4	39,1	36,0	32,04	18,70	50,74
2	PS4SG10	38,9	36,5	30,82	22,24	53,06
3	PS4SG20	37,0	36,9	30,34	22,94	53,30
4	PS4SG30	36,3	37,1	29,75	23,86	53,61
5	PS4SG40	35,8	37,4	29,49	24,29	53,78

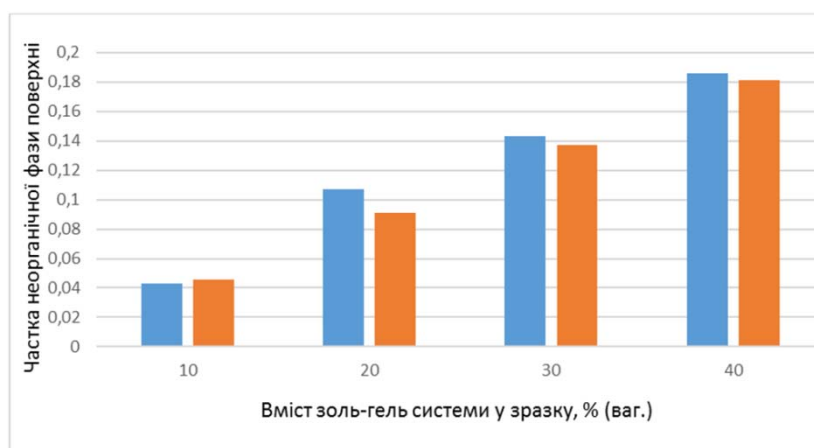


Рис. 4. Частки неорганічної фази поверхні мембран vs вміст доданої ЗГС (розраховані за кутами змочування гліцерином і дийодметаном).

Fig. 4. The fractions of the inorganic phase of the membrane surface vs SGS content (calculated from the contact angles of the surface wetting by glycerin and diiodmethane).

З гістограм розподілу кутів змочування поверхонь полімерної й органо-неорганічних мембран (рис. 5) видно, що додавання ЗГС змушує розподіл кутів змочування, що свідчить про формування щільнішої структури.

Оскільки синтезовані мембрани містять у своєму складі сульфогрупи, то вони виявляють протонопровідні властивості. Мембрани витримували у 0,1 М НСІ, щоб перевести їх у кислотну форму. На рис. 6 зображено приклад діаграми Найквіста для зразка PS4SG20 у діапазоні частот 10 – 10⁵ Гц.

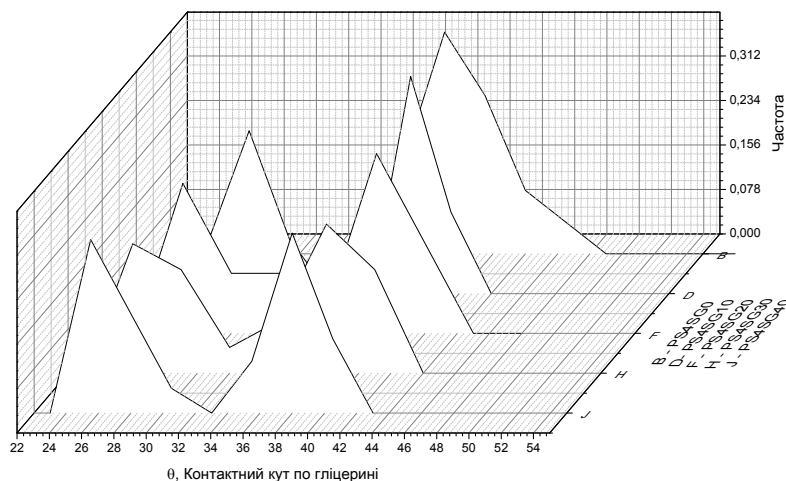


Рис. 5. Гістограми розподілу кутів змочування гліцерином поверхні мембран різного складу: B – PS4; D – PS4SG10; F – PS4SG20; H – PS4SG30; J – PS4SG40.

Fig. 5. Distribution histogram of the contact angles of wetting of the different membranes surface by glycerin: B – PS4; D – PS4SG10; F – PS4SG20; H – PS4SG30; J – PS4SG40.

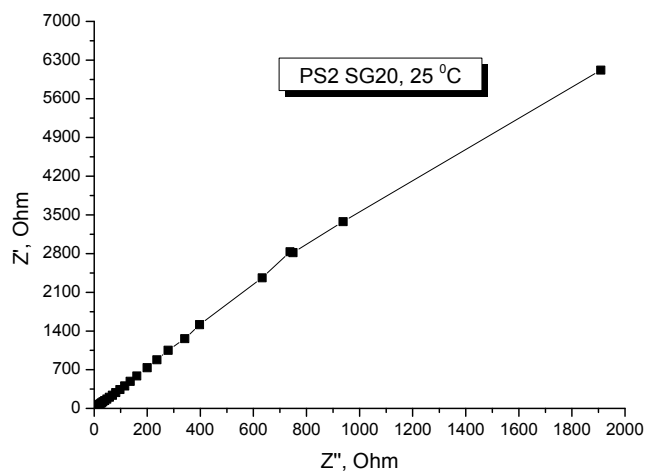


Рис. 6. Діаграма Найквіста для зразка PS4SG20, $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Fig. 6. Nyquist plot for the sample PS4SG20, $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Sm/cm.

Визначена з діаграм Найквіста питома протонна провідність синтезованих мембран становить $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см за кімнатної температури, що є задовільним результатом.

Висновки

Методом фотоініційованої полімеризації акрилових мономерів синтезовано зшиті полімерні мембрани, а у разі одночасного проведення полімеризації і золь-гель процесу *in situ* синтезовано гібридні органо-неорганічні мембрани. Склад полімерної матриці та вміст неорганічної складової має суттєвий вплив на кінетику процесу полімеризації та на структуру одержаних матеріалів, що підтверджується зміною їхнього гідрофобно-гідрофільного балансу. Синтезовані мембрани характеризуються досить високою протонною провідністю, тому можуть бути використані як протонопровідні мембрани у паливних комірках.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Draxl C., Nabok D., Hannewald K.* Organic/Inorganic Hybrid Materials: Challenges for ab Initio Methodology // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 47 (11). – P. 3225–3232. doi: 10.1021/ar500096q
2. *Lu Q., Cai Z., Wang S. et al.* Controlled Construction of Nanostructured Organic-Inorganic Hybrid Material Induced by Nanocellulose // *Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2017. – Vol. 5 (9). – P. 8456–8463. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02394
3. *Tsebriyenko T.V., Yarova N.V., Alekseeva T.T.* The effect of poly(titaniumoxide), derived by sol-gel method, on thermophysical properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks // *Voprosy khimiyi i khimicheskoy tekhnologiyi.* – 2017. – T. 111, № 2. – P. 86 – 91 (in Russian).
4. *Tsebriyenko T.V., Alekseeva T.T., Babkina N.V. et al.* // *Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science.* – 2017. – Vol. 3, No 3. – P. 226–232.
5. *Wannek C.* High-temperature PEM fuel cells: Electrolytes, cells and stacks // *Hydrogen and fcells: Fundamentals, Technologies and Applications*, ed. D. Stolten, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010, P. 17–40.
6. *Lee S.-Y., Yasuda T., Watanabe M.* Fabrication of protic ionic liquid/sulphonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells // *J. Power Sources.* – 2010. – Vol. 195 (18). – P. 5909–5914. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.045
7. *Ye Y.-S., Rick J. and Hwang B.-J.* Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells // *Polymers.* – 2012. – Vol. 4, P. 913–963. doi.org/10.3390/polym4020913
8. *Laberty-Robert C., Valle K., Pereira F. et al.* Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol 40. – P. 961 – 1005. doi.org/10.1039/c0cs00144a
9. *Diao H., Yan F., Qiu L. et al.* High performance cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid)-based proton exchange membranes for fuel cells // *Macromolecules.* – 2010. – 43, P. 6398–6405. doi.org/10.1021/ma1010099
10. *Matsuura Yu., Matsukawa K., Kawabata R. et al.* Synthesis of polysilane-acrylamide copolymers by photopolymerization and their application to polysilane-silica hybrid thin films // *Polymer.* – 2002. – Vol. 43. – P. 1549–1553. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00693-0
11. *Van Krevelen D.W.* The properties and chemical structure of polymers. Moscow: Khimiya, 1976 – 413 p. (in Russian).
12. *Janczuk B., Zdziennicka A.* A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements // *Journal of Materials Science.* – 1994. – Vol. 29. – P. 3559–3564. doi: 10.1007/BF00352063.

13. Dobrovolsky Yu.A., Pisareva A.V., Leonova L.S. et al. Novel proton conductive membranes for fuel cells and gas sensors // *Alternativnaya energetika i ekologiya*. – 2004. – 12(20). – P. 36–41 (in Russian).
14. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. Synthesis of poly(N,N'-dimethylacrylamide)/silica gel polymer hybrids by in situ polymerization method // *Polymer Journal*. – 1998. – Vol. 30, No. 1, P. 60–65. doi.org/10.1295/polymj.30.60.

SUMMARY

Khrystyna RYMSHA, Mariia ZHYHAILO, Oksana DEMCHYNA, Iryna YEVCHUK

ORGANO-INORGANIC SULFOGROUP-CONTAINING MEMBRANES FOR FUEL CELLS

*Department of Physico-Chemistry of Fossil Fuels,
L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

The polymeric and organic-inorganic sulfogroup-containing membranes of various composition based on acrylic monomers (acrylonitrile, acrylamide and 3-sulfopropyl acrylate potassium salt) and sol-gel systems of tetraethoxysilane (TEOS – H₂O – C₂H₅OH) were successfully synthesized by *in situ* photoinitiated copolymerization in the presence of photoinitiator and cross-linker. The determined content of the gel fraction in the synthesized films was > 98 % indicating that the UV-initiated polymerization of acrylates under the chosen conditions was very high. The kinetics of the process of photoinitiated polymerization of a mixture of acrylates in the absence and in the presence of a sol-gel system was studied by means of laser interferometry. Kinetic parameters of the process (time of maximal rate achievement, maximal rate of the process, conversion at maximal rate) were calculated. Free surface energy and its components (dispersive and hydrogen) for prepared polymer and organic-inorganic nanocomposite membranes at varying of acrylic monomers/sol-gel system ratio were estimated by contact angle measurements. The composition of the polymer matrix and the content of the inorganic component have a significant effect on the kinetics of the polymerization process and on the structure of the resulting materials, which is confirmed by the change in their hydrophobic-hydrophilic balance. The presence of sulfogroups in the obtained nanocomposite materials provides their proton conductivity. Specific proton conductivity of the synthesized materials, measured by impedance spectroscopy method, is sufficiently high – 10⁻³ – 10⁻² Sm/cm and comparable with that for Nafion. The conducted researches can be used for the development of efficient proton conductive membranes for application in fuel cells.

Keywords: organic-inorganic nanocomposite, sulfocontaining proton-conductive membrane, sol-gel method, photoinitiated polymerization, free surface energy.

Стаття надійшла: 25.03.2018.
Після доопрацювання: 11.09.2017.
Прийнята до друку: 28.09.2018.